

# Darstellung, Struktur und Eigenschaften einiger Silylazide

Boris Neruda

1965







DARSTELLUNG, STRUKTUR UND EIGENSCHAFTEN EINIGER SILYLAZIDE

Inaugural-Dissertation zur Erlangung  
der Doktorwürde der Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Ludwig - Maximilians - Universität zu München

vorgelegt von

Boris Neruda

---

München 1967



1. Berichterstatter: Priv.-Doz. Dr. rer. nat. Nils Wiberg
2. Berichterstatter: Prof. Dr. rer. nat. Armin Weiss

Tag der mündlichen Prüfung: **5. JULI 1967**

Druck: K. Müller, Erlangen

Diese Arbeit wurde in der Zeit vom Januar 1962 bis Januar 1967 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter der Leitung von Herrn Priv.-Doz. Dr. Nils Wiberg durchgeführt, dem ich für wohlwollende Unterstützung und bereitwillige Förderung meinen freundschaftlichen Dank ausspreche.

Herrn Prof. Dr. Egon Wiberg danke ich für sein ständiges Interesse am Fortgang der Arbeit.

Auch meinen getreuen Laborkollegen, die mich stets zur Ausdauer ermutigten, die es an praktischen Ratschlägen nicht fehlen ließen, danke ich herzlich.

Dank gebührt auch Herrn Glasbläsermeister Arno Ochs, dessen fachkundige Hilfe bei der Anfertigung und Instandhaltung von Glasgeräten und HV-Apparatur wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beitrug.



# INHALTSVERZEICHNIS

|                                                                                              | Seite |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 1. <u>Einleitung</u> . . . . .                                                               | 1     |
| 2. <u>Darstellung der Silylazide</u> . . . . .                                               | 2     |
| 3. <u>Physikalisch-chemische Untersuchungen an Silylaziden</u> . . . . .                     | 4     |
| 3.1. Infrarotspektroskopische Untersuchungen . .                                             | 4     |
| 3.1.1. Zur Struktur der Verbindungen $R_3Si-N_3$ . . .                                       | 4     |
| 3.1.2. Versuch einer vollständigen Zuordnung des IR-Spektrums von Trimethylsilylazid . . . . | 13    |
| 3.1.3. Versuch der Zuordnung der IR-Spektren anderer Silylazide $R_3SiN_3$ . . . . .         | 18    |
| 3.2. Kernmagnetische Untersuchungen an Silylaziden . . . . .                                 | 18    |
| 3.2.1. $^1H$ -NMR-Untersuchungen . . . . .                                                   | 18    |
| 3.2.2. $^{15}N$ -NMR-Untersuchungen . . . . .                                                | 21    |
| 4. <u>Reaktionen der Silylazide unter Abspaltung von Stickstoff</u> . . . . .                | 22    |
| 4.1. Thermolyse der Silylazide . . . . .                                                     | 22    |
| 4.2. Photolyse der Silylazide . . . . .                                                      | 25    |
| 4.3. Reaktion der Silylazide mit Triorganylphosphinen . . . . .                              | 26    |
| 4.3.1. Allgemeines zur STAUDINGER-Reaktion . . . .                                           | 26    |
| 4.3.2. Zur Umsetzung von $R_3SiN_3$ mit $R'_3P$ . . . . .                                    | 27    |
| 4.3.3. Eigenschaften der Silylphosphazene . . . .                                            | 35    |
| 4.3.3.1. Die IR-Spektren der Silylphosphazene . . . .                                        | 35    |
| 4.3.3.2. $^1H$ -NMR-Spektren von $Me_3Si-N=PR_3$ . . . . .                                   | 37    |
| 4.3.3.3. $^{31}P$ -NMR-Spektren der Silylphosphazene . . . .                                 | 37    |
| 4.3.3.4. Chemische Eigenschaften . . . . .                                                   | 38    |
| 4.3.4. Kinetik der Umsetzung von $R_3SiN_3$ mit $R'_3P$ . .                                  | 39    |
| 4.3.4.1. Allgemeines . . . . .                                                               | 39    |
| 4.3.4.2. Experimentalergebnisse . . . . .                                                    | 41    |

|                                                                                                                                   | Seite |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 5. <u>Experimentalteil</u> . . . . .                                                                                              | 46    |
| 5.1. Arbeitsmethoden . . . . .                                                                                                    | 46    |
| 5.2. Darstellung der Ausgangsverbindungen . . .                                                                                   | 47    |
| 5.2.1. Darstellung von Halogensilanen . . . . .                                                                                   | 47    |
| 5.2.2. Darstellung von Phosphinen . . . . .                                                                                       | 53    |
| 5.3. Versuchsteil . . . . .                                                                                                       | 54    |
| Versuche 1 - 13: Darstellung von Silyl-<br>aziden . . . . .                                                                       | 54    |
| Versuch 14: Zur Darstellung von Tri-<br>mesitylsilylazid . . . . .                                                                | 55    |
| Versuch 15: Zur Azidierung von<br>$\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ mit $\text{Me}_3\text{SiN}_3$ .                                      | 57    |
| Versuche 16 - 17: Zur Azidierung von<br>$\text{Me}_2\text{SiF}_2$ mit $\text{NaN}_3$ sowie<br>$\text{Me}_3\text{SiN}_3$ . . . . . | 58    |
| Versuch 18: Zur Darstellung von Tri-<br>fluorsilylazid . . . . .                                                                  | 59    |
| Versuche 19 - 24: Darstellung von N-Silyl-<br>phosphazenen . . . . .                                                              | 59    |
| Versuche 25 - 27: Zur Darstellung von<br>$\text{Ph}_3\text{SiN}_3 \cdot \text{Ph}_3\text{P}$ . . . . .                            | 63    |
| Versuch 28: Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{SiN}_3$<br>mit $\text{Ph}_3\text{P}$ in Äther unter<br>Luftzutritt . . . . .          | 63    |
| Versuch 29: Umsetzung von Chlorwas-<br>serstoff mit N-Triphenyl-<br>silyl-triphenylphospha-<br>zenen . . . . .                    | 64    |
| Versuch 30: Synthese des Addukts<br>$\text{Ph}_3\text{P}=\text{O} \dots \text{H}-\text{O}-\text{SiPh}_3$ . . .                    | 65    |
| Versuch 31: Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{SiNPPH}_3$<br>mit $\text{Me}_3\text{SiOH}$ . . . . .                                  | 65    |
| Versuch 32: Spaltung von $\text{Ph}_3\text{SiNPPH}_3$<br>mit $\text{HN}_3$ . . . . .                                              | 66    |
| Versuch 33: Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{SiN}_3$<br>mit $\text{Ph}_2\text{PCl}$ und $\text{PhPCl}_2$ .                         | 66    |

|    |                                                                                 |    |
|----|---------------------------------------------------------------------------------|----|
| 6. | <u>Zusammenfassung</u> . . . . .                                                | 68 |
| 7. | <u>Anhang</u><br>Wellenzahlenlisten der beschriebenen Silyl-<br>azide . . . . . | 69 |
| 8. | <u>Literaturverzeichnis</u> . . . . .                                           | 72 |

## 1. Einleitung

Während die reinen organischen Azide seit vielen Jahrzehnten intensiv bearbeitet werden (Triphenylmethy lazid wurde beispielsweise bereits im Jahre 1909 von H. WIELAND <sup>1)</sup> dargestellt), sind bis zum Jahre 1961 praktisch keine Untersuchungen über Organometallazide publiziert worden. Mit dem Jahre 1961 erwachte plötzlich das Interesse an dieser Verbindungsklasse, wie eine stattliche Reihe von Veröffentlichungen über Azide des Siliciums <sup>2,9-13,15-17)</sup>, Germaniums <sup>3,4,6)</sup>, Zinns <sup>5,7)</sup> oder Bleis <sup>8)</sup> bezeugt. Allein mit Silylaziden beschäftigen sich seit 1962 nicht weniger als neun Arbeitskreise (Lit.: 2,9-13,15-18).

Einschließlich des schon länger bekannten Siliciumtetraazids <sup>14)</sup>, der in dieser Arbeit beschriebenen, sowie der von anderen Autoren charakterisierten Azide sind bislang die in Tab. I (S.5 ) angeführten 31 Silylazide dargestellt worden <sup>\*)</sup>.

Abgesehen von dem Vorhaben, eine zu Beginn unserer Arbeit noch unbekannte chemische Substanzklasse zu erschließen (vgl. Abschnitt 2), veranlaßte uns die Frage nach der Struktur der SiNNN-Gruppierung zu den nachfolgend beschriebenen Untersuchungen. Bekanntlich kann das Siliciumatom zu Nachbaratomen oder Gruppen mit freien Elektronenpaaren  $d_{\pi}p_{\pi}$ -Bindungsbeziehungen aufnehmen. Es war daher von Interesse, in-

---

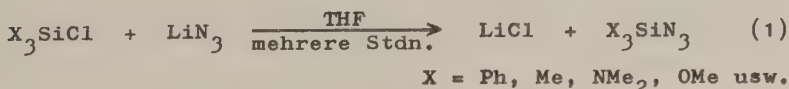
<sup>\*)</sup> Hier und folgend bedeuten: Me = Methyl, Et = Äthyl, Bu = n-Butyl,  $C_{6H_{11}}$  = Cyclohexyl, Ph = Phenyl, Mes = Mesityl.

wieweit die  $\pi$ -Systeme der Azidgruppe in Wechselbeziehung mit den d-Orbitalen des Siliciums, erkenntlich an der SiNNN-Struktur, treten würden. Zur Klärung der SiNNN-Struktur sollte die IR- und PMR-Spektroskopie herangezogen werden (vgl. Abschnitte 3.1 und 3.2). Im Zusammenhang mit der Reaktivität der Silylazide wurde dann weiterhin die Thermolyse sowie die Reaktion mit Phosphinen (STAUDINGER-Reaktion) eingehend untersucht (vgl. Abschnitte 4.1 und 4.2).

## 2. Darstellung der Silylazide

Silylazide werden am besten durch Azidierung von Silylchloriden mit Alkalimetallazid in einem polaren und absolut wasserfreien Lösungsmittel gewonnen (Versuche 1-13). Voraussetzung für einen glatten Reaktionsablauf ist eine gewisse Löslichkeit des Alkalimetallazids im Reaktionsmedium. Als besonders wirksame und allgemein anwendbare Azidierungsmedien erwiesen sich Lithiumazid in Tetrahydrofuran (a) und Natriumazid in Pyridin (b), während das elegante, von W. SUNDERMEYER <sup>10)</sup> ausgearbeitete Verfahren der Azidierung in Salzschmelzen wohl der Darstellung thermisch "sicherer" Azide vorbehalten bleibt. Die in der Literatur vorgeschlagene Kombination von Natriumazid in Benzol <sup>14)</sup> bietet wegen der Unlöslichkeit von  $\text{NaN}_3$  in Benzol und der damit verbundenen unvollständigen Reaktionsumsätze keine besonderen Vorteile. Entsprechendes gilt für das Azidierungsmedium Lithiumazid in Diäthyläther <sup>26)</sup>.

Zu a: Der Umsatz von überschüssigem Lithiumazid mit Silylchloriden in Tetrahydrofuran führt zur quantitativen Bildung von Silylaziden:



Die Bildung von Trifluorsilylazid gemäß (1) konnte IR-spektroskopisch nachgewiesen werden; das Azid ließ sich jedoch nicht vom Tetrahydrofuran trennen. Versuche zur Darstellung eines Trimesitylsilylazids, ausgehend von Trimesitylfluorsilan, waren bis jetzt erfolglos (Versuch 14).

Als Katalysator wurde im Falle der Darstellung des Trimethylsilylazids Aluminiumtrichlorid empfohlen <sup>11)</sup>. Wir konnten jedoch zeigen, daß Trimethylsilylazid mit Aluminiumchlorid quantitativ nach (2)



abreagiert, so daß die katalytische Wirkung des  $\text{AlCl}_3$  in Frage gestellt ist.

Zu b: Auch die Azidierung der Silylchloride mit Natriumazid in Pyridin führt zur quantitativen Bildung von Silylaziden. Allerdings ist die Entfernung letzter Spuren von Pyridin im Falle flüssiger Azide meistens nur durch Säulenchromatographie an saurem Aluminiumoxid möglich (nicht geeignet zur Reinigung von Phenyltriazidosilan, da sich dieses Azid am Säulenmaterial zum Teil zersetzt). Bildet die Silylkomponente einen Komplex mit Pyridin (z.B.  $\text{SiF}_4$ ), so versagt dieses Verfahren.

Als weitere Möglichkeiten zur Einführung von Azidgruppen in Silylverbindungen werden in der Literatur die Umaminierung ( $\text{R}_3\text{Si-NR}'_2 + \text{R}''\text{N}_3 \longrightarrow \text{R}_3\text{Si-N}_3 + \text{R}''\text{NR}'_2$ ;  $\text{R}'' = \text{H}$  <sup>15)</sup> oder  $\text{R-CO}$  <sup>17)</sup>), die Azidierung mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  <sup>10)</sup>, sowie die Thermolyse von Tetrazolen <sup>9)</sup> genannt. Die der eigentlichen Silyldarstellung vorausgehende Präparation der Azidierungsmittel muß, sofern die Darstellung des Azids auch nach (a) bzw. (b) möglich ist, als Nachteil dieser drei Verfahren gewertet werden.

Die von uns dargestellten Azide, sowie einige ihrer physikalischen Daten, sind in folgender Tabelle I zusammengestellt.

### 3. Physikalisch-chemische Untersuchungen an Silylaziden

Die nachfolgend wiedergegebenen infrarot- und kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen wurden zu dem Zwecke durchgeführt, Auskunft über Struktur und elektronische Verhältnisse der SiNNN-Gruppierung zu erhalten. Daneben haben wir versucht, eine vollständige Zuordnung der IR-Banden wenigstens der einfachen Silylazide zu treffen.

#### 3.1. Infrarotspektroskopische Untersuchungen

##### 3.1.1. Zur Struktur der Verbindungen $R_3Si-N_3$

Für Verbindungen des Typs  $R_3Si-X=Y=Z$  ( $XYZ = NCO, NCS, NNN, NCN(SiR_3)$ ) werden in der Literatur Strukturen sowohl mit linearem als auch mit gewinkelterm Si-X-Y-Gerüst vorgeschlagen. So lassen sich die Rotations- oder Schwingungsspektren der Verbindungen  $H_3SiNCO$ <sup>15)</sup>,  $H_3SiNCS$ <sup>19)</sup>,  $Si(NCO)_4$ <sup>20)</sup> und  $Me_3Si-NCN-SiMe_3$ <sup>21)\*)</sup> nur mit einer linearen Anordnung der 4 Atome SiXYZ in Einklang bringen, wogegen man für die Verbindungen  $H_3SiN_3$ <sup>15)</sup>,  $Me_3SiNCO$ <sup>20,23)</sup>,  $Me_3SiNCS$ <sup>22,23)</sup> und  $Si(NCS)_4$ <sup>22)</sup> Strukturen mit gewinkelterm Si-X-Y-Gerüst gefunden hat. Eine Klärung der Struktur oben beschriebener Silylazide war daher von Interesse.

---

\*) Nach dem Schwingungsspektrum hat  $Me_3SiNCNSiMe_3$  ein Symmetriezentrum; das SiNCNSi-Gerüst muß daher linear sein, da eine trans-Konfiguration der Silylgruppe wegen des sp-hybridisierten mittleren Kohlenstoffatoms nicht möglich ist.

Tabelle I

Siedepunkte, Schmelzpunkte und Brechungsindizes von Silylaziden

| Verbindung                   | Schmp.    | Sdp./Torr          | $n_D$ ( $^{\circ}C$ ) | $d_4^{20}$                | Lit. a) |
|------------------------------|-----------|--------------------|-----------------------|---------------------------|---------|
| MONOAZIDE                    |           |                    |                       |                           |         |
| $X_3SiN_3$                   |           |                    |                       |                           |         |
| $H_3SiN_3$                   | -81.8     | 25.8 extrap.       |                       |                           | 15)     |
| $D_3SiN_3$                   |           |                    |                       |                           | 15)     |
| $Me_3SiN_3$                  |           | 96.0-96.2          |                       |                           | 13)     |
|                              |           | 92-93/760          |                       |                           | 9)      |
|                              |           | 94                 |                       |                           | 10)     |
|                              | -95       | 92-93              | 1.4161 (20)           | 0.8763 ( $\frac{20}{4}$ ) | 11)     |
|                              |           | 96.5/760           |                       |                           | 17)     |
|                              |           | 93.5/738           | 1.4150 (20)           | 0.8694 ( $\frac{26}{4}$ ) | 16)     |
|                              |           | 104/95             | 1.4424 (20)           |                           | *)      |
|                              |           | 39/5               |                       |                           | 29)     |
| $Et_3SiN_3$                  |           | 88/10 $^{-3}$      | 1.4538 (22)           |                           | *)      |
| $Bu_3SiN_3$                  |           |                    |                       |                           | *)      |
| $(MeO)_3SiN_3$               |           | 18/4               | 1.3969 (26)           |                           | *)      |
| $(Me_2N)_3SiN_3$             |           | 76/11              | 1.4494 (20)           |                           | *)      |
| $Cl_3SiN_3$                  |           |                    |                       |                           | 31)     |
| $Ph_3SiN_3$                  | 83        | 100-105/10 $^{-3}$ |                       |                           | *)      |
|                              | 81        |                    |                       |                           | 2)3)    |
|                              | 83.5-84.5 |                    |                       |                           | 13)     |
|                              | 84.5-85.5 |                    |                       |                           | 30)     |
|                              | 79-80     |                    |                       |                           | 12)     |
|                              | 80        |                    |                       |                           | 10)     |
| $(p-Me_2N-C_6H_4)_3SiN_3$    |           |                    |                       |                           | *)      |
| $X_2YSiN_3$                  |           |                    |                       |                           |         |
| $Me_2PhSiN_3$                |           | 97-99/5            |                       |                           | 29)     |
|                              |           | 70/0.15            |                       |                           | 2)      |
|                              |           | 89/11              | 1.5189 (20)           |                           | 17)     |
| $Me_2(2-C_6H_4-C_6H_5)SiN_3$ |           | 152/6.5            | 1.5745 (25)           |                           | 5)      |
| $Me_2(BuNH)SiN_3$            |           | 75/20              | 1.4409 (20)           |                           | 17)     |
| $Me_2(Me_3Si)SiN_3$          |           | 158-160            |                       |                           | 29)     |
| $Me_2(Me_3SiNMe)SiN_3$       |           | 70-73/10           |                       |                           | 18)     |
| $Me_2(MeN-NH)SiN_3$          |           | 48-52/10           |                       |                           | 18)     |
| $Me_2ClSiN_3$                |           | 120                |                       |                           | 10)     |
| $Ph_2MeSiN_3$                |           | 112/0.4            | 1.5799 (20)           |                           | 17)     |
|                              |           | 196-198/47         |                       |                           | 29)     |
| $Me_3MeSiN_3$                | 65-68     |                    |                       |                           | *)      |
| $(Me_2N)_2HSiN_3$            |           | 58/0.03            |                       |                           | *)      |
| $Me_2(Ph_3PN)SiN_3$          | 189       |                    |                       |                           | *)      |
| $Cl_2MeSiN_3$                |           | 100.5              |                       |                           | 10)     |
| $XYZSiN_3$                   |           |                    |                       |                           |         |
| noch kein Vertreter bekannt  |           |                    |                       |                           |         |
| DIAZIDE                      |           |                    |                       |                           |         |
| $X_2Si(N_3)_2$               |           |                    |                       |                           |         |
| $Me_2Si(N_3)_2$              |           | 144.3              |                       |                           | 10)     |
|                              |           | 126-130            |                       |                           | 13)     |
|                              |           | 32/32              | 1.4579 (20)           | 1.0845 ( $\frac{20}{4}$ ) | 17)     |
| $Ph_2Si(N_3)_2$              |           | 85-90/10 $^{-3}$   | 1.5887                |                           | *)      |
|                              |           | 126/10 $^{-2}$     |                       |                           | 10)     |
|                              |           | 108-110/0.03       |                       |                           | 13)     |
| $Me_3Si(N_3)_2$              | 87.5      |                    |                       |                           | *)      |
| $(o-CH_3-C_6H_4)_2Si(N_3)_2$ | 40-41     |                    |                       |                           | *)      |
| $XYZSi(N_3)_2$               |           |                    |                       |                           |         |
| $MeClSi(N_3)_2$              |           | 47/20              |                       |                           | 10)     |
| TRIAZIDE                     |           |                    |                       |                           |         |
| $XSi(N_3)_3$                 |           |                    |                       |                           |         |
| $MeSi(N_3)_3$                |           | 70-73/20           |                       |                           | 10)     |
|                              |           | 75-78/22           |                       |                           | 13)     |
| $PhSi(N_3)_3$                |           | 62.5-63.5/0.01     |                       |                           | 10)     |
|                              |           | 67-71/0.03         |                       |                           | 13)     |
| TETRAAZID                    |           |                    |                       |                           |         |
| $Si(N_3)_4$                  |           |                    |                       |                           | 14)     |

Anhaltspunkte für linearen oder gewinkelten Aufbau der Silylazide erhofften wir infrarotspektroskopischen Untersuchungen entnehmen zu können. Die IR-Spektren der einzelnen Azide wurden daher im Bereich von  $350$  bis  $4000\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. In Tabelle II sind die für das Folgende wichtigen Wellenzahlen der  $\text{N}_3$ -Valenz- und  $\text{N}_3$ -Deformationsschwingungen sowie der  $\text{Si-N}_3$ -Valenzschwingungen aufgeführt. Die Zuordnung erfolgte durch Vergleich der IR-Spektren des Silylazids und des entsprechenden Silylchlorids, wodurch die intensitätsstarken Schwingungen  $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$  (erwartungsgemäß aufgespalten bei Diaziden),  $\nu_{\text{s}}\text{N}_3$  (Kombination  $\nu_{\text{s}} + \nu_{\text{as}}$  bei ca.  $3440\text{ cm}^{-1}$ ) und  $\nu\text{Si-N}_3$  festzulegen waren. Schwierigkeiten bereitete die Zuordnung der  $\delta\text{N}_3$ -Schwingungen, da diese mit unterschiedlicher Lage und Intensität erscheinen. Eindeutig ist die Zuordnung im Falle der Trialkylsilylazide wegen der Möglichkeit, drei Azide mit lagekonstanten Azidgruppen-Schwingungen aber verschiedenartigen  $\text{R}_3\text{Si}$ -Gerüstschwingungen zu vergleichen. Im Falle des Triphenyl- und Trimethoxysilylazids sind die schwachen Banden bei  $665\text{ cm}^{-1}$  nicht mit Sicherheit  $\delta\text{N}_3$  zuzuschreiben; ebensogut könnten sie durch  $\nu\text{Si-N}_3$  bei  $570\text{ cm}^{-1}$  verdeckt sein.

Für Aussagen über die  $\text{R-N}_3$ -Bindung eignet sich in besonderem Maße die durch Kopplung kaum beeinflusste asymmetrische Azidvalenzschwingung, die je nach Azidtyp  $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$  bestimmte Wellenzahlenbereiche einnimmt (vgl. Tab. III). Sie liegt im Falle der bislang untersuchten Silylazide im Bereich  $2130 - 2170\text{ cm}^{-1}$ .

Die symmetrische Azidvalenzschwingung ist wegen Kopplung mit gleichrassigen und lageähnlichen Schwingungen meistens nicht charakteristisch. Sie eignet sich daher im allgemeinen nicht zur Lösung von Bindungsfragen. Dagegen lassen sich aus der Intensität der  $\nu_{\text{s}}\text{N}_3$ -Absorption Schlüsse auf die Art der Bindungen  $\text{X-N}_3$  ziehen: mit zunehmendem ionischen Charakter der

Tabelle 11

Einige Wellenzahlen von IR-Banden der in Tabelle 1 wiedergegebenen Silylazide

| Verbindung                       | $\nu_{as} N_3$ | $\nu_s N_3$ | $\delta N_3$ | $\nu_{Si-N_3}$ | Lit. a) |
|----------------------------------|----------------|-------------|--------------|----------------|---------|
| <b>MONOAZIDE</b>                 |                |             |              |                |         |
| <u><math>X_2SiN_3</math></u>     |                |             |              |                |         |
| $H_3SiN_3$                       | 2170 sst       | 1325 sst    | 681 st       | 578 st         | 15)     |
| $D_3SiN_3$                       | 2172 sst       | 1324 sst    | 687 st       | 568 st         | 15)     |
| $Me_3SiN_3$                      | 2131 sst       | 1332 m-st   | 685 m        | 880 m?         | 3)      |
|                                  | 2139 sst       | 1325 sat    | 580 ss       | 532 st         | 4)      |
|                                  | 2139 sst       | 1316 st     | 578 s        | 530 st         | 16)     |
|                                  | 2145           | 1360        |              |                | 17)     |
| $Et_3SiN_3$                      | 2136 sst       | 1320 st     | 580 **)      | 528 m          | *)      |
|                                  | 2136           | 1324        |              |                | 29)     |
| $Bu_3SiN_3$                      | 2138 sst       | 1319 st     | 580 s        | 544 sst        | *)      |
| $(MeO)_3SiN_3$                   | 2169 sst       | 1344 m      | 664 s?       | 570 st         | *)      |
| $(Me_2N)_2SiN_3$                 | 2137 sst       | 1333 m      | 584 s        | 539 st         | *)      |
| $Cl_3SiN_3$                      |                |             |              |                | 31)     |
| $Ph_3SiN_3$                      | 2145 sst       | 1316 st     | 665 s?       | 572 sst        | *)      |
|                                  | 2149 sst       | 1308 m      | 660 s        |                | 3)      |
| $(p-Me_2N-C_6H_4)_3SiN_3$        | 2137 sst       | 1333 m      |              |                | *)      |
| <u><math>X_2YSiN_3</math></u>    |                |             |              |                |         |
| $Me_2PhSiN_3$                    |                |             |              |                |         |
| $Me_2(2-C_6H_4-C_6H_5)SiN_3$     |                |             |              |                |         |
| $Me_2(BuNH)SiN_3$                | 2140           |             |              |                | 17)     |
| $Me_2(Me_2Si)SiN_3$              | 2128           | 1305        |              |                |         |
| $Me_2(Me_3SiNMe)SiN_3$           | 2135           | 1325        |              |                | 18)     |
| $Me_2(MeN-NH)SiN_3$              | 2140           | 1320        |              |                | 18)     |
| $Me_2ClSiN_3$                    |                |             |              |                |         |
| $Ph_2MeSiN_3$                    |                |             |              |                |         |
| $Me_2MeSiN_3$                    | 2141 sst       | 1318 st     | 544 m        | 532 m          | *)      |
| $(Me_2N)_2HSiN_3$                | 2146 sst       | 1305 sst    |              |                |         |
| $Me_2(Ph_3PN)SiN_3$              | 2134 sst       | 1322 m?     |              |                |         |
| $Cl_2MeSiN_3$                    |                |             |              |                |         |
| <u><math>XYZSiN_3</math></u>     |                |             |              |                |         |
| noch keine Vertreter bekannt     |                |             |              |                |         |
| <b>DIAZIDE</b>                   |                |             |              |                |         |
| <u><math>X_2Si(N_3)_2</math></u> |                |             |              |                |         |
| $Me_2Si(N_3)_2$                  | 2150           |             |              |                | 17)     |
|                                  | 2146 sst       | 1322 sst    |              |                | 10)     |
| $Ph_2Si(N_3)_2$                  | 2158 sst       | 1320 st     |              |                | *)      |
|                                  | 2144 sst       |             |              |                |         |
| $Me_2Si(N_3)_2$                  | 2153 sst       | 1320 sst    |              |                | *)      |
|                                  | 2146 sst       | 1312 sst    |              |                |         |
| $(o-CH_3-C_6H_4)_2Si(N_3)_2$     | 2155 sst       | 1321 sst    |              |                | *)      |
|                                  | 2146 sst       |             |              |                |         |
| <u><math>XYSi(N_3)_2</math></u>  |                |             |              |                |         |
| $MeClSi(N_3)_2$                  |                |             |              |                |         |
| <b>TRIAZIDE</b>                  |                |             |              |                |         |
| <u><math>XSi(N_3)_3</math></u>   |                |             |              |                |         |
| $MeSi(N_3)_3$                    |                |             |              |                |         |
| $PhSi(N_3)_3$                    |                |             |              |                |         |
| <b>TETRAAZIDE</b>                |                |             |              |                |         |
| $Si(N_3)_4$                      |                |             |              |                |         |

a) Die mit \* bezeichneten Azide wurden von uns vermessen.

\*\*) verdeckt durch  $\nu_{SiC_3}$  : 604  $cm^{-1}$  und 594  $cm^{-1}$ .

X-N<sub>3</sub>-Bindung nimmt die Intensität der  $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ -Bande ab (beim Azidion selbst ist die  $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ -Schwingung IR-inaktiv).

Tabelle III

Wellenzahlenbereiche verschiedener Azidtypen

| Azidtyp             | ionisch gebundene<br>Azide $\text{M}^{\oplus} \left[ \overset{\ominus}{\text{N}}=\overset{\oplus}{\text{N}}=\overset{\ominus}{\text{N}} \right]$ | kovalent gebundene<br>Azide $\text{R}-\overset{\oplus}{\text{N}}=\overset{\ominus}{\text{N}}=\overset{\ominus}{\text{N}}$ | komplex gebundene<br>Azide $\text{R} \overset{\oplus}{\text{N}} \overset{\oplus}{\text{N}}=\overset{\ominus}{\text{N}}$ |
|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Wellenz.-bereich/cm | < 2050                                                                                                                                           | um 2110 *)                                                                                                                | > 2150                                                                                                                  |

\*) Induktive und mesomere Effekte des Liganden R, die positivierend (negativierend) auf die Azidgruppe wirken, führen zu einer Erhöhung (Erniedrigung) der Wellenzahl (z.B. p-Methoxyphenylazid 2085 cm<sup>-1</sup>, Phenylazid 2112 cm<sup>-1</sup> (vgl. Fußnote), o-Nitrophenylazid 2136 cm<sup>-1</sup> <sup>24</sup>), o,o'-Dinitrophenylazid 2150 cm<sup>-1</sup> <sup>24</sup>)). \*\*)

Die Lage der asymmetrischen Azidvalenzschwingung und die große Intensität der symmetrischen Azidvalenzschwingung (s. Tabelle II) sprechen eindeutig dafür, daß die Azidgruppe kovalent an das Siliciumatom gebunden ist.

Die, verglichen mit Alkylaziden, etwas höhere Frequenzlage der  $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ -Schwingung in Organosilylaziden ( $\Delta\nu \approx 30 \text{ cm}^{-1}$ ) könnte man durch eine zusätzliche Bindungsbeziehung zwischen dem Silicium und der Azidgruppe erklären (die Elektronegativitäten der Methyl- und Trimethylsilyl-Gruppe sind ungefähr gleich <sup>27,28</sup>). Da aber die Wirkung einer R-N-N<sub>2</sub>-Winkelauf-

\*\*) Anmerkung: Bei organischen Aziden beobachtet man häufig eine Aufspaltung der  $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ -Bande, welche man unter Umständen durch Resonanz der  $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ -Schwingung mit einem benachbarten Ober- oder Kombinationston ( $2\nu_{\text{CN}}?$ ) erklären könnte. Die angegebenen Wellenzahlen stellen den Mittelwert der zwei für  $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$  gemessenen Absorptionsmaxima dar.

weitung auf die  $\nu_{as} N_3$ -Bandenlage noch unbekannt ist, erscheint obige Erklärung vorerst noch wenig gerechtfertigt.

Überraschend ist die niedrige Frequenzlage der Si-N-Valenzschwingungen ( $\approx 535 \text{ cm}^{-1}$ ), da die Si-N-Schwingungen normalerweise in der Gegend um  $800 \text{ cm}^{-1}$  erwartet werden ( $\nu Et_3Si-NH_2$  <sup>32)</sup>:  $828 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu Ph_3Si-NH_2$  :  $850 \text{ cm}^{-1}$ ) und man vergleichsweise beim Übergang von Methylamin ( $\nu CN$ :  $1045 \text{ cm}^{-1}$ ) zu Methylazid ( $\nu CN$ :  $910 \text{ cm}^{-1}$ ) nur einen  $\nu CN$ -Frequenzabfall von  $135 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Diese Tatsache läßt sich durch die Annahme eines stark aufgeweiteten Si-N-N-Winkels erklären (die Alternative einer schwachen Si-N-Bindung ist aus oben dargelegten Gründen unwahrscheinlich). Berechnet man die Si-N<sub>3</sub>-Frequenz in stark vereinfachender Weise für ein lineares Si-N-N-N-Gerüst ( $\angle Si-N-N = 180^\circ$ ) nach dem Zweimassenmodell mit starrer N<sub>3</sub>-Gruppe sowie einer Si-N-Einfachbindungskonstante von  $2.87 \text{ mdyn/\AA}$  <sup>33)</sup>, so erhält man mit  $539 \text{ cm}^{-1}$  einen Wert, der in der Größenordnung der gefundenen Si-N-Wellenzahlen liegt (die Einfachbindungskonstante von  $2.87 \text{ mdyn/\AA}$  gilt für  $sp^3$ -hybridisierten, nicht für  $sp^2$ - oder  $sp$ -hybridisierten Stickstoff). Eine genaue Berechnung der Si-N-Kraftkonstante wurde inzwischen von H. BÜRGER <sup>16)</sup> durchgeführt; sie führte im Falle von  $Me_3SiN_3$  zu den Werten  $f_{Si-N} = 3.24$  bzw.  $3.14 \text{ mdyn/\AA}$  (umgestellte Zuordnung der beiden  $\nu NN$ ). Einen weiteren Hinweis für ein Si-N-N-N-Gerüst in den Silylaziden mit einem  $\angle Si-N-N > 120^\circ$  erhält man aus dem Schwingungsspektrum des Trimethylsilylazids:

Die Schwingungsspektren von Verbindungen des Typs  $Me_3Si-X-Y$  mit linearem bzw. gewinkeltem Si-X-Y-Gerüst (Punktgruppe  $C_{3v}$  bzw.  $C_s$ ) müssen sich nämlich durch die Bandenzahl unterscheiden, da die Punktgruppe  $C_{3v}$  zum Unterschied von  $C_s$  entartete Rassen enthält. Allerdings führt die beim Übergang von  $C_{3v} \rightarrow C_s$  theoretisch zu fordernde Aufspaltung der Rasse E in A' und A'' nicht notwendigerweise zu einer mit den gebräuchli-

chen Spektrometern auflösbaren Bandenspaltung. Häufig kann die Bandenaufspaltung erst beobachtet werden, wenn eine der Schwingungen in  $A'$  bzw.  $A''$  durch Kopplung mit einer dritten gleichrassigen Schwingung verschoben wird.

Beim Vergleich der IR-Spektren von Verbindungen des Typs  $\text{Me}_3\text{Si-X-Y}$  mit bekannter Struktur fällt auf, daß insbesondere die  $\rho_{\text{as}}\text{CH}_3$ -Schwingung je nach Strukturtyp zu charakteristischen Absorptionsbanden führt: Verbindungstypen der Punktgruppe  $C_{3v}$  zeigen im IR-Spektrum erwartungsgemäß eine  $\rho_{\text{as}}\text{CH}_3$ -Bande der Rasse E (die zweite in  $A_2$  liegende  $\rho_{\text{as}}\text{CH}_3$ -Schwingung ist IR-inaktiv); von den drei bei Verbindungstypen der Punktgruppe  $C_s$  erwarteten  $\rho_{\text{as}}\text{CH}_3$ -Schwingungen ( $2A'' + A'$ ) ist durchwegs eine  $\rho$ -Schwingung, wohl als Folge einer Kopplungsabstoßung der Schwingungen in  $A''$ , von den beiden anderen sichtbar getrennt (vgl. Tabelle IV). Das Auftreten nur einer Bande im Bereich der  $\rho_{\text{as}}\text{CH}_3$ -Absorption im Falle des Trimethylsilylazids spricht deshalb für ein Si-N-N-N-Gerüst mit großem Si-N-NN-Winkel <sup>34)</sup>. Allerdings haben Untersuchungen von J. GOUBEAU und Mitarbeitern <sup>35)</sup> ergeben, daß trotz Erniedrigung der Gesamtsymmetrie von  $\text{Me}_3\text{Si-Verbindungen}$  durch gewinkelte vierte Substituenten eine Aufspaltung dieser gegenüber Symmetrieänderungen besonders empfindlichen  $\rho\text{CH}_3$ -Schwingung gelegentlich nicht auftritt. In  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{-R}$  ( $\text{R} = \text{NH}_2, \text{SCN}, \text{Cl}$ ) konnten die Autoren beispielsweise keine Aufspaltung beobachten; dagegen war diese Aufspaltung in den Bis-chlormethyl- und Bis-aminomethyl-Verbindungen und im Hexamethyldisiloxan sehr gut zu erkennen.

Auch die Azid-Deformationsschwingung muß beim Übergang von der Symmetrie  $C_{3v}$  zu  $C_s$  aufspalten. Dementsprechend wurden bei den Alkylaziden und der Stickstoffwasserstoffsäure jeweils zwei Deformationsschwingungen aufgefunden:  $\text{HN}_3$ : 522 und  $672\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{CH}_3\text{N}_3$ : 555 und  $666\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{PhN}_3$ : 534 und  $669\text{ cm}^{-1}$ . Bei den Trialkylsilylaziden, für die eine sichere Zu-

Tabelle IV

$\rho_{\text{as}} \text{CH}_3$ -Schwingungen von Verbindungen des Typs  $\text{Me}_3\text{SiXY}$

| Punktgruppe $C_{3v}$<br>(lineares Si-X-Y-Gerüst) |                                | Punktgruppe $C_s$<br>(gewinkeltes Si-X-Y-Gerüst) |                                |
|--------------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------|
| Verbindung                                       | $\rho_{\text{as}} \text{CH}_3$ | Verbindung                                       | $\rho_{\text{as}} \text{CH}_3$ |
| $\text{Me}_3\text{SiF}^{\text{a)}$               | 858                            | $\text{Me}_3\text{SiOMe}$                        | 868 842                        |
| $\text{Me}_3\text{SiCl}$                         | 846                            | $\text{Me}_3\text{Si-NHMe}$                      | 866 834                        |
| $\text{Me}_3\text{SiBr}$                         | 849                            | $\text{Me}_3\text{Si-NPPh}_3$                    | 862 828                        |
| $\text{Me}_3\text{SiI}$                          | 845                            | $\text{Me}_3\text{Si-C}_6\text{H}_5$             | 853 841                        |
| $\text{Me}_3\text{Si-N=C=N-SiMe}_3^{\text{b)}$   |                                |                                                  |                                |
| $\text{Me}_3\text{Si-C=C-SiMe}_3^{\text{b)}$     | 836                            |                                                  |                                |
| $\text{Me}_3\text{SiCN}$                         | 855                            |                                                  |                                |

a) bei den Trimethylhalogensilanen entfällt Y

b) die Punktgruppe  $C_{3v}$  ist hier als Untergruppe der Molekülpunktgruppe  $D_{3h}$  aufzufassen. (Vgl. auch Fußnote auf Seite 4.)

ordnung der  $\delta \text{N}_3$ -Absorption getroffen wurde, erscheint jedoch nur eine Deformationsschwingung. Somit sprechen unsere infrarotspektroskopischen Untersuchungen im Falle der Triorganosilylazide  $\text{R}_3\text{SiN}_3$  für eine SiXYZ-Gruppierung mit weit über  $120^\circ$  aufgeweitetem SiXY-Winkel. Man muß sich daher fragen, ob die Natur in der Tat zwei verschiedene Strukturmöglichkeiten für ein und dasselbe Molekülgerüst Si-XYZ realisiert, oder ob alle erwähnten Verbindungen nach einem einheitlichen Strukturprinzip aufgebaut sind. Die sehr ähnliche Frequenzlage der Si-N-Bande bei diesen Verbindungen  $\text{R}_3\text{SiXYZ}$  spricht eigentlich mehr für das einheitliche, lineare Strukturprinzip (vgl. Tabelle V).

Tabelle V

Wellenzahlen [ $\text{cm}^{-1}$ ] der Si-XYZ-Valenzschwingung

|                          | $\text{R}_3\text{Si-NCO}$ | $\text{R}_3\text{Si-NNN}$ | $\text{R}_3\text{Si-NCS}$ |
|--------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| $\text{R} = \text{H}$    | ?                         | 578                       | 497                       |
| $\text{R} = \text{CH}_3$ | 528                       | 532                       | 433                       |

Zusammenfassend läßt sich feststellen: der Bindungswinkel  $\text{R-N-N}_2$  nimmt zu (wahrscheinlich fast bis  $180^\circ$ ), wenn man in den organischen Aziden ( $\text{R} = \text{Alkyl}$ ) die Alkylgruppe durch eine Trialkylsilylgruppe ( $\text{R} = \text{R}_3\text{Si}$ ) ersetzt. Dieses Ergebnis entspricht den Befunden bei der Verbindungsklasse  $\text{R}_2\text{N-X}$ . Offensichtlich vergrößert sich ganz allgemein der Bindungswinkel einer C-N-X-Gruppierung, wenn man ein stickstoffgebundenes Kohlenstoffatom durch ein Siliciumatom substituiert. Die Aufweitung des Bindungswinkels ist aber ersichtlicherweise nicht mit einer wesentlichen Erhöhung der Si-N-Bindungsordnung verbunden, ein Ergebnis, das sich nur unter der Annahme geringer Si-N-X-Winkelerhaltungskräfte erklären läßt. Demzufolge sollten bereits kleinere Kräfte (sterische oder induktive Abstoßung) große Si-N-X-Winkelveränderungen hervorrufen können. Für diese Anschauung des "weichen" Si-N-X-Bindungswinkels spricht in überzeugender Weise die bei sehr tiefen Wellenzahlen liegende SiNX-Deformationsschwingung, welche beispielsweise im Falle des Trimethylsilylazids bei  $108 \text{ cm}^{-1}$  <sup>16)</sup> erscheint ( $\delta \text{CH}_3\text{-N-N}_2$ :  $259 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NCl}$ :  $164 \text{ cm}^{-1}$ ).

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß als Folge einer einzigen  $\pi$ -Bindungsbeziehung zwischen der Azidgruppe und dem Azidliganden R keineswegs eine Aufweitung des Winkels  $\text{R-N-N}_2$  zu fordern ist (vgl. Abb. 1a). Dementsprechend wurde der C-N-N<sub>2</sub>-Winkel im Cyanursäureazid, also einer Verbindung mit der Gruppierung:



erwartungsgemäß zu ca.  $120^\circ$  bestimmt. Offensichtlich bringt die bei gestrecktem  $\text{RN}_3$ -Gerüst mögliche  $\pi$ -Bindung zwischen den  $p_x$ -Orbitalen der Stickstoffatome  $\text{N}_1$  und  $\text{N}_2$  (vgl. Abb. 1b) nicht genügend Energie, um die lineare vor der gewinkelten  $\text{RN}_3$ -Anordnung energetisch zu stabilisieren. Kann der Ligand R sowohl in der z- als auch in der x-Richtung eine  $\pi$ -Bindungsbeziehung zu der Azidgruppe aufnehmen, dann führt offenbar, wie das Beispiel der Silylazide lehrt (Abb. 1b), eine Umhybridisierung am Stickstoffatom  $\text{N}_1$  ( $\text{sp}^2 \rightarrow \text{sp}$ ) zu einem Energiegewinn für das System  $\text{RN}_3$ .

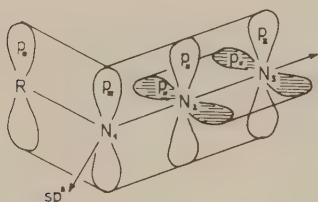


Abb. 1 a

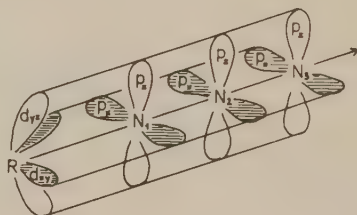


Abb. 1 b

### 3.1.2. Versuch einer vollständigen Zuordnung des IR-Spektrums von Trimethylsilylazid

Für das 16atomige Molekül  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  werden theoretisch  $3N-6 = 42$  Schwingungen erwartet. Unter der Voraussetzung, daß dem Molekül  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$   $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie zukommt, reduziert sich die Zahl zu beobachtender Banden aufgrund von Schwingungsentartungen (Schwingungen der Rasse E) und -verboten (Schwingungen der Rasse  $\text{A}_2$ ) auf 24 Schwingungen: die möglichen Schwingungen für  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  verteilen sich bei  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie auf die Rassen  $\text{A}_1$ ,  $\text{A}_2$  und E wie folgt:  $10 \text{ A}_1 + 4 \text{ A}_2 + 14 \text{ E}$ .

Tabelle VI

Wellenzahlen der IR-Absorption von Trimethylsilylazid

| $\text{Me}_3\text{SiN}_3$ , gasförmig |                          |                        | $\text{Me}_3\text{SiN}_3$ , flüssig |          |                            |                      |
|---------------------------------------|--------------------------|------------------------|-------------------------------------|----------|----------------------------|----------------------|
| eigene Mes-<br>sungen                 | H. BURGER <sup>16)</sup> | eigene Mes-<br>sungen  | H. BURGER <sup>16)</sup>            |          | J.S. THAYER <sup>36)</sup> |                      |
| IR                                    | IR                       | IR                     | IR                                  | RAMAN    | IR                         | RAMAN <sup>**)</sup> |
| 3439 ss                               | 3431 s                   | 3460 ss                |                                     |          |                            |                      |
| 2971 m                                | 2973 st                  | 2985 ss                | 2968 st                             | 2965 sst | 2912                       | 2905                 |
| 2841 ss                               | 2855 ss                  | 2875 ss                |                                     |          |                            |                      |
| 2613 ss                               |                          | 2631 ss                |                                     |          |                            |                      |
| 2246 ss                               | 2258 ss                  |                        |                                     |          |                            |                      |
| 2147 sst                              | 2148 sst                 | 2146 sst <sup>*)</sup> | 2139 sst                            | 2140 mp  | 2145                       | 2141                 |
| 2023 ss                               | 2050 ss                  | 2028 ss                |                                     |          |                            |                      |
| 1424 m                                | 1415 m                   | 1410 m                 | 1430 m                              | 1412 m   | 1430                       | 1414                 |
|                                       |                          | 1325 sst               |                                     |          | 1405                       |                      |
|                                       |                          | 1312 sst               |                                     | 1326 mp  | 1332                       | 1324                 |
| 1319 sst                              | 1313 sst                 |                        | 1316 st                             |          |                            |                      |
| 1261 sst                              | 1257 st                  | 1255 sst               | 1249 st                             | 1260 s   | 1259                       | 1264                 |
| 1158 ss                               | 1158 ss                  | 1158 s                 |                                     |          |                            |                      |
| 1072 s                                | 1069 s                   | 1057 s                 |                                     |          |                            |                      |
| 852 sst                               | 858 sst                  | 866 sst                | 846 sst                             | 850 s    | 849                        | 853                  |
| 761 m                                 | 762 m                    | 759 st                 | 755 st                              | 760 s    | 755                        | 761                  |
| 702 m                                 | 702 m                    | 691 st                 | 689 m                               | 700 s    | 693                        | 700                  |
|                                       |                          |                        |                                     |          | 685                        |                      |
|                                       |                          | 629 m                  | 623 m                               | 622 stp  | 620                        | 629                  |
|                                       |                          | 580 ss                 | 578 s                               |          |                            |                      |
|                                       |                          | 532 st                 | 530 st                              | 530 stp  | 528                        | 534                  |
|                                       |                          |                        | 476/488 ss                          |          |                            |                      |
|                                       |                          |                        | 375 ss                              |          |                            |                      |
|                                       |                          | 330 m                  | 330 s                               |          |                            |                      |
|                                       |                          | 282 st                 | 282 st                              | 280 m    |                            | 287                  |
|                                       |                          | 240 m                  |                                     |          |                            |                      |
|                                       |                          |                        | 200 s                               | 200 st   |                            | 206                  |
|                                       |                          |                        |                                     | 108 m    |                            | 117                  |
|                                       |                          | 60 s                   |                                     |          |                            |                      |

\*) im gespreizten Spektrum 2139 sst

\*\*) das in der THAYERschen Arbeit aufgeführte RAMAN-Spektrum ist eine private Mitteilung von L. BIRKOFER

A n m e r k u n g : CONNOLLY und URRY<sup>11)</sup> finden starke IR-Absorptionen bei 1090, 1145 und 1155  $\text{cm}^{-1}$ . KRATZER und PACIOREK<sup>37)</sup> berichten, daß nach der fraktionierten Kondensation von  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  bei -47, -63 und -78°C das in den ersten beiden Fällen auskondensierte Material diese Banden nicht aufweist, dagegen die bei -78°C anfallende Substanz in ihrem Spektrum mit dem beschriebenen<sup>11)</sup> identisch ist, ferner daß bei längerem Aufbewahren der fraktionierten Proben (-47, -63°C) in abgeschmolzenen Ampullen bei normalem Tageslicht das IR-Spektrum mit dem des nicht fraktionierten Materials identisch wird.

Die von uns aufgenommenen IR-Spektren des  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  sind in Tabelle VI aufgeführt und Literaturangaben gegenübergestellt.

Die Zuordnung der gefundenen Schwingungsbanden wird dadurch erleichtert, daß das schwere Silicium- und Kohlenstoffatom (letzteres ist "schwer" bezüglich der Wasserstoffatome) als "Kopplungsbremse" wirkt. Man kann das Molekül  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  demzufolge in einen  $\text{CH}_3$ - ( $5 A_1 + 3 A_2 + 9 E$ ; 14 aktive Schwingungen),  $\text{C}_3\text{Si}$ - ( $2 A_1 + 3 E$ ; 5 aktive Schwingungen) und  $\text{SiN}_3$ -Schwingungsbereich ( $3 A_1 + 2 E$ ; 5 aktive Schwingungen) aufgliedern. Die Zuordnung der  $\text{CH}_3$ - und  $\text{C}_3\text{Si}$ -Schwingungen (vgl. Tab. VII) konnte anhand des zur Verfügung stehenden Vergleichsmaterials eindeutig erfolgen. Da die verbleibenden  $\text{SiN}_3$ -Schwingungen bei recht unterschiedlichen, aber charakteristischen Bandenlagen erwartet werden, bereitete die Zuordnung der erwarteten Absorptionen ebenfalls keine Schwierigkeiten. Die  $\text{SiNN}$ -Deformationsschwingung konnte nicht aufgefunden werden (Erwartungsbereich  $260 \text{ cm}^{-1} = 6 \text{ CNN}$  in Methylazid <sup>34)</sup>), sie wird von H. BÜRGER <sup>16)</sup> bei  $108 \text{ cm}^{-1}$  angenommen.

Nicht alle Banden des oben angeführten Spektrums können eindeutig zugeordnet werden. Die intensitätsschwache Schwingung bei  $3460 \text{ cm}^{-1}$  halten wir für einen Kombinationston aus der symmetrischen und asymmetrischen  $\text{N}_3$ -Valenzschwingung ( $1325 + 2139 = 3464$ ), die bei  $2631 \text{ cm}^{-1}$  liegende, ebenfalls schwache Bande für den 1. Oberton der  $\nu_s \text{N}_3$ -Schwingung ( $2 \cdot 1325 = 2650$ ). Andere Obertonschwingungen sehen wir in den Banden bei  $1158 \text{ cm}^{-1}$  und  $1057 \text{ cm}^{-1}$ : erstere ist wohl eine Oktave der  $\text{N}_3$ -Deformation ( $2 \cdot 580 = 1160$ ), letztere eine Oktave der  $\text{Si-N}$ -Valenzschwingung ( $2 \cdot 532 = 1064$ ). (Wegen der Anharmonizität der Molekülschwingungen liegen die Obertöne stets unterhalb des exakt doppelten Wertes).

Tabelle VII

Schwingungszahlen in  $\text{cm}^{-1}$  der IR-Absorptionen von Verbindungen  $\text{Me}_3\text{X}-\text{Y}$

| Schwingungs-<br>klasse                | typ                               | $\text{Me}_3\text{SiCl}$<br>ber. 38) | $\text{Me}_3\text{SiCl}$<br>gef. 38) | $\text{Me}_3\text{SiCl}$<br>) | $\text{Me}_3\text{SiBr}$<br>39) | $\text{Me}_3\text{SiJ}$<br>40) | $\text{Me}_3\text{SiOH}$<br>41) | $\text{Me}_3\text{SiN}_3$<br>) | $\text{Me}_3\text{CCl}$<br>39) | $\text{Me}_3\text{CBr}$<br>39) | $\text{Me}_3\text{CJ}$<br>39) |
|---------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| $\text{A}_1 + \text{A}_2 + 2\text{E}$ | $\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$     | 2970                                 | 2969                                 | 2976                          | 2973                            | 2973                           | 2968                            | 2985                           | 2978                           | 2982                           | 2976                          |
| $\text{A}_1 + \text{E}$               | $\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$      | 2918                                 | 2911                                 | 2907                          | 2904                            | 2902                           | 2912                            | 2907                           | 2978<br>2924                   | 2960<br>2918                   | 2955<br>2918                  |
| $\text{A}_1 + \text{A}_2 + 2\text{E}$ | $\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$  | 1432                                 | 1454<br>1414                         | 1462<br>1412                  | 1425<br>1398                    | 1404                           | 1450                            | 1410                           | 1445                           | 1454                           | 1448                          |
| $\text{A}_1 + \text{E}$               | $\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$   | 1271                                 | 1248                                 | 1259                          | 1258                            | 1255                           | 1258                            | 1255                           | 1234                           | 1235                           | 1223                          |
| $\text{A}_2 + \text{E}$               | $\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$     | 867<br>849                           | 848                                  | 852                           | 850                             | 845                            | 851                             | 866                            | 1147                           | 1142                           | 1134                          |
| $\text{A}_1 + \text{E}$               | $\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$      | 745                                  | 762                                  | 760                           | 758                             | 761                            | 762                             | 759                            | 1026                           | 1029                           | 1021                          |
| $\text{A}_2 + \text{E}$               | $\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$      |                                      |                                      |                               |                                 |                                |                                 | 60?                            |                                |                                |                               |
| $\text{E}$                            | $\nu_{\text{as}} \text{SiC}_3$    | 745                                  | 762                                  | 760                           | 758                             | 761                            | 694                             | 691                            | 925                            | 932                            | 927                           |
| $\text{A}_1$                          | $\nu_{\text{s}} \text{SiC}_3$     | 667                                  |                                      | 642                           | 635                             | 627                            | 622                             | 629                            | 812                            | 805                            | 801                           |
| $\text{E}$                            | $\nu_{\text{s}} \text{SiC}_3$     |                                      |                                      |                               |                                 |                                |                                 | 330                            |                                |                                |                               |
| $\text{A}_1$                          | $\delta_{\text{s}} \text{SiC}_3$  | 226                                  |                                      |                               | 242                             | 231                            |                                 | 282                            | 406                            | 398                            | 386                           |
| $\text{E}$                            | $\delta_{\text{as}} \text{SiC}_3$ | 189                                  |                                      |                               | 178                             | 164                            |                                 | 240                            | 304                            | 268                            | 227                           |
| $\text{A}_1$                          | $\nu \text{ Si-X}$                | 505                                  | 467                                  | 474                           | 374                             |                                | 906                             | 532                            | 570                            | 515                            | 487                           |
| $\text{A}_1$                          | $\nu_{\text{as}} \text{H}_3$      |                                      |                                      |                               |                                 |                                |                                 | 2139**)                        |                                |                                |                               |
| $\text{A}_1$                          | $\nu_{\text{s}} \text{H}_3$       |                                      |                                      |                               |                                 |                                |                                 | 1325                           |                                |                                |                               |
| $\text{E}$                            | $\delta \text{ H}_3$              |                                      |                                      |                               |                                 |                                |                                 | 580                            |                                |                                |                               |
| $\text{E}$                            | $\delta \text{ SiNH}$             |                                      |                                      |                               |                                 |                                |                                 | 108***)                        |                                |                                |                               |

\*) Wellenzahlen der von uns vermessenen Spektren

\*\*) aus gespreiztem Spektrum

\*\*\*) entnommen aus der Veröffentlichung von H. BÜRGER <sup>16)</sup>

Tabelle VIII/1

Schwingungszahlen in  $\text{cm}^{-1}$  der IR-Absorptionen von Verbindungen  $\text{Et}_3\text{Si-X}$

| Schwgs.-<br>typ                  | -N <sub>3</sub><br>) | -F<br>)      | -F<br>)           | -Cl<br>)          | -Cl<br>)     | -Br<br>)     | -J<br>)      | -H<br>)    | -NH <sub>2</sub><br>) | -OH<br>)     | -OH<br>)     | -OSiEt <sub>3</sub><br>) |
|----------------------------------|----------------------|--------------|-------------------|-------------------|--------------|--------------|--------------|------------|-----------------------|--------------|--------------|--------------------------|
| $\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$    | 2967                 | 2981         |                   | 2976              |              |              |              |            |                       |              | 2957         | 2953                     |
| $\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$     | 2890                 |              |                   | 2899              |              |              |              |            |                       |              | 2913         | 2909                     |
| $\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$    | 2915                 | 2913         |                   | 2932              |              |              |              |            |                       |              | 2941         | 2935                     |
| $\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$     | 2809                 |              |                   | 2825              |              |              |              |            |                       |              | 2885<br>2877 | 2874<br>2884             |
| $\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$ | 1460                 | 1467         |                   | 1464              | 1463         | 1461         | 1462         | 1464       | 1460                  | 1460         | 1463         |                          |
| $\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$  | 1379                 | 1383         | 1383              | 1382              | 1382         | 1383         | 1369         | 1379       | 1374                  | 1381         | 1380         | 1379                     |
| $\delta_{\text{s}} \text{CH}_2$  | 1413                 | 1419         |                   | 1414              | 1412         | 1413         | 1411         | 1417       | 1413                  | 1410         | 1417         | 1414                     |
| $\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$     | 1237                 | 1244         | 1241              | 1240              | 1236         | 1236         | 1234         | 1226       | 1237                  | 1238         | 1239         | 1237                     |
| $\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$     | 974<br>962           | 984?<br>962  | 975<br>962        | 975<br>965        | 974<br>965   | 973<br>963   | 973<br>960   | 972        | 971<br>960            | 970<br>960   | 969          | 969<br>942               |
| $\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$     | 1072                 |              | 1072              | 1072              | 1070         | 1972         | 1071         | 1102       |                       | 1068         |              | 1072                     |
| $\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$     | 729                  | 742          | 744               | 744               | 742          | 741          | 738          | 720        | 730                   | 744          | 740          | 741<br>730               |
| $\nu \text{ C-C}$                | 1005<br>1017         | 1005<br>1016 | 1004<br>1013      | 1008<br>1020      | 1005<br>1017 | 1005<br>1017 | 1003<br>1019 |            | 1003<br>1013          | 1003<br>1013 | 1005<br>1016 | 1008<br>1020             |
| $\nu_{\text{as}} \text{SiC}_3$   | 677                  | 679          | 680<br>730<br>750 | 700<br>723<br>732 | 730<br>742   | 730<br>741   | 738          | 700<br>720 | 730                   | 727          | 678<br>740   | 686                      |
| $\nu_{\text{s}} \text{SiC}_3$    | 604<br>594           | 587<br>577   |                   | 605<br>594        | 600<br>616   |              |              |            |                       | 588          | 570<br>585   | 644<br>583               |
| $\nu \text{ SiX}$                | 528                  | 834          | 832               | 479               | 480          |              |              |            | 1560                  | 816<br>842   | 825<br>838   | 495                      |

\*) Wellenzahlen der von uns vermessenen Spektren

Tabelle VIII/2

Schwingungszahlen in  $\text{cm}^{-1}$  der IR-Absorptionen von Verbindungen  $(\text{MeO})_3\text{Si-X}$

| Schwingungs-<br>typ               | X = Cl<br>) | X = N <sub>3</sub><br>) | X = NHSi(OMe) <sub>3</sub><br>) | X = NCl(OMe) <sub>3</sub><br>) |
|-----------------------------------|-------------|-------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| $\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$     | 2967        | 2967                    | 2950                            | 2941                           |
| $\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$      | 2865        | 2865                    | 2850                            | 2841                           |
| $\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$  | 1462        | 1460                    | 1464                            | 1460                           |
| $\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$   |             | 1460                    |                                 |                                |
| $\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$      | 1193        | 1199                    | 1193                            | 1195                           |
| $\nu \text{ CO}$                  | 1087        | 1094                    | 1089                            | 1094                           |
| $\delta \text{ SiOC}$             |             |                         |                                 |                                |
| $\nu_{\text{as}} \text{SiO}_3$    | 839         | 840<br>763              | 853<br>823                      | sch<br>829                     |
| $\nu_{\text{s}} \text{SiO}_3$     | 714?        |                         | 676                             | 676                            |
| $\nu \text{ Si-X}$                | 504         | 570                     | 617                             | 518?                           |
| $\delta_{\text{as}} \text{SiO}_3$ | 536         | 407                     | 437                             | 438                            |
| $\delta_{\text{s}} \text{SiO}_3$  |             |                         |                                 |                                |
| $\nu \text{ SiO}_3$               |             |                         |                                 |                                |

\*) Wellenzahlen der von uns vermessenen Spektren

Die  $\text{CH}_3$ -Torsionsschwingung ist von keinem der angeführten Autoren bisher beobachtet worden. Wir glauben, daß die schwache Absorption bei  $60\text{ cm}^{-1}$  (gemessen in der Gasküvette bei etwa 200 Torr und  $57^\circ\text{C}$ ) von der  $\text{CH}_3$ -Torsion herrührt.

### 3.1.3. Versuch der Zuordnung der IR-Spektren anderer Silylazide $\text{R}_3\text{SiN}_3$

Die vollständige Zuordnung der IR-Frequenzen gestaltet sich beim Triäthyl-, Tributyl-, Trisdimethylamino-, Trimethoxy- und Triphenylsilylazid wegen mangelnden Vergleichsmaterials in der Literatur wesentlich schwieriger. In Tabelle VIII/1 findet sich eine Gegenüberstellung der Schwingungszahlen von IR- und Raman-Spektren von Systemen  $\text{Et}_3\text{SiX}$ , in Tabelle VIII/2 eine Gegenüberstellung der IR-Schwingungszahlen einiger Verbindungen mit Trimethoxygruppen; die IR-Absorptionen der übrigen von uns dargestellten Azide sind im Anhang aufgeführt.

## 3.2. Kernmagnetische Untersuchungen an Silylaziden

### 3.2.1. $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchungen

Die Aufnahme der Spektren der kernmagnetischen Resonanz erfolgte mit dem Ziel, eine Einstufung der Azidgruppe hinsichtlich ihrer elektronischen Wirkung auf das Siliciumatom zu treffen. Alle Aufnahmen erfolgten mit dem VARIAN-A 60. Als Lösungsmittel diente stets abs. Tetrachlorkohlenstoff. Die Konzentration der zu messenden Lösungen wurde nicht bestimmt, doch konnte an dem Paradebeispiel des Dimethyl-äthoxy-silans gezeigt werden, daß Abweichungen - wenn überhaupt - innerhalb der Meßgenauigkeit des Gerätes liegen. Diese Meßreihe ist in Tabelle IX wiedergegeben.

In Tabelle X sind die PMR-Spektren einiger Dimesityl-methyl-silylverbindungen  $\text{Mes}_2\text{MeSiX}$  aufgeführt. Zweckmäßigerweise wird der elektronische Einfluß des vierten Si-Substituenten X auf die Si-Methylgruppe sowie die orthoständige Methylgruppe des Mesitylrestes betrachtet. Große Effekte können nicht erwartet werden, da die elektronische Wirkung von X über vier Atome hinweg erfolgen muß. Wie ersichtlich, ist die Wirkung der Azidogruppe auf das Silicium mit jener der  $\text{NH}_2$ -Gruppe, nicht dagegen mit jener des Cl-Atoms vergleichbar.

Tabelle IX

$\delta$ -Werte der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $\text{Mes}_2\text{MeSiOEt}$  bei verschiedenen Konzentrationen in ppm-Einheiten, in  $\text{CCl}_4$  als Lösungsm.

| Konzentr.<br>Mol/Ltr. | $-\text{CH}_3(\text{Si})$ | $o-\text{CH}_3(\text{Mes})$ | $p-\text{CH}_3(\text{Mes})$ | $m-\text{H}(\text{Mes})$ |
|-----------------------|---------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| 0.400                 | -0.66                     | -2.19                       | -2.25                       | -6.65                    |
| 0.200                 | -0.67                     | -2.21                       | -2.26                       | -6.67                    |
| 0.066                 | -0.65                     | -2.21                       | -2.25                       | -6.66                    |
| 0.036                 | -0.67                     | -2.23                       | -2.26                       | -6.66                    |
| 0.018                 | -0.65                     | -2.21                       | -2.25                       | -6.66                    |

Tabelle X

$\delta$ -Werte der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren einiger Dimesityl-methyl-silylverbindungen in ppm-Einheiten, in  $\text{CCl}_4$  als Lösungsmittel

| Verbindung                   | $\text{CH}_3(\text{Si})$ | $p-\text{CH}_3(\text{Mes})$ | $o-\text{CH}_3(\text{Mes})$ | $m-\text{H}(\text{Mes})$ |
|------------------------------|--------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| $\text{Mes}_2\text{MeSi-Cl}$ | -1.02                    | -2.21                       | -2.31                       | -6.70                    |
| $-\text{N}_3$                | -0.83                    | -2.21                       | -2.29                       | -6.73                    |
| $-\text{NH}_2$               | -0.82                    | -2.20                       | -2.28                       | -6.68                    |
| $-\text{OEt}$                | -0.70                    | -2.22                       | -2.29                       | -6.70                    |
| $-\text{CH}_3$               | -0.63                    | -2.20                       | -2.20                       | -6.64                    |

In der Reihe der Dimesitylverbindungen (vgl. Tab. XI) erweist sich die Azidogruppe als besonders stark elektronenspendend; die  $\delta$ -Werte für ortho- und para-ständige Methylgruppen sind in dieser Reihe die größten.

Tabelle XI

$\delta$ -Werte der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren einiger Dimesityl-silylverbindungen in ppm-Einheiten, in  $\text{CCl}_4$  als Lösungsmittel

| Verbindung                                       | p- $\text{CH}_3$ | o- $\text{CH}_3$ | m-H(Mes) |
|--------------------------------------------------|------------------|------------------|----------|
| $\text{Mes}_2\text{SiCl}_2$                      | -2.23            | -2.40            | -6.74    |
| $\text{Mes}_2\text{Si}(\text{N}_3)_2$            | -2.28            | -2.42            | -6.83    |
| $\text{Mes}_2\text{Si}(\text{OEt})_2$            | -2.23            | -2.37            | -6.72    |
| $\text{Mes}_2\text{SiF}_2$                       | -2.25            | -2.34            | -6.77    |
| $\text{Mes}_2\text{Si}(\text{NPPh}_3)\text{N}_3$ | -2.21            | -2.23            | -6.59    |
| $\text{MesPhSiCl}_2$                             | -2.20            | -2.35            | -6.72    |

Bei den aliphatischen Silicium-Verbindungen sind für die chemische Verschiebung keine nennenswerten Unterschiede zwischen  $\text{R}_3\text{SiCl}$  und den entsprechenden  $\text{R}_3\text{SiN}_3$ -Verbindungen feststellbar (vgl. Tabelle XII).

Tabelle XII

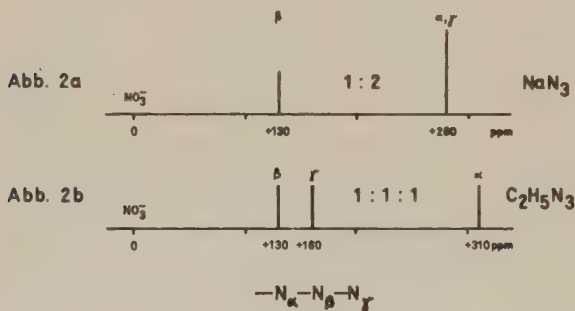
$\delta$ -Werte der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren einiger aliphatischer Azido- und Chlorsilane in ppm-Einheiten, in  $\text{CCl}_4$  als Lösungsmittel

| Verbindung                           | X = Cl | X = $\text{N}_3$ |
|--------------------------------------|--------|------------------|
| $\text{Me}_3\text{Si-X}$             | -0.43  | -0.25            |
| $(\text{MeO})_3\text{Si-X}$          | -3.57  | -3.51            |
| $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{Si-X}$ | -2.49  | -2.55            |

Die PMR-Spektren von  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  (und auch  $\text{Me}_3\text{Si-NHMe}$ ) wurden bei  $-50^\circ\text{C}$  aufgenommen. Die bei Vorliegen der Symmetrieklasse  $\text{C}_s$  mögliche Aufspaltung der Methylprotonen-Signale der Trimethylsilylgruppe war nicht zu beobachten.

### 3.2.2. $^{15}\text{N}$ -NMR-Untersuchungen

Wir besitzen nur spärliche Kenntnisse über  $^{15}\text{N}$ -NMR-Messungen. T. KANDA und Y. SAITO <sup>45)</sup> haben die  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren von  $\text{NaN}_3$  und  $\text{EtN}_3$  vermessen und diskutiert (vgl. Abb. 2 a und 2 b). Sie finden für das ionische Natriumazid in wäßriger Lösung ein Flächenverhältnis von 1 : 2 für die beiden



gefundenen Peaks, wogegen im Äthylazid drei Peaks im Verhältnis 1 : 1 : 1 beobachtet werden. Unerklärlich und überraschend ist der Befund, daß das  $\alpha$ -N-Atom das am meisten abgeschirmte ist. Zur Vertiefung unserer Kenntnisse über die Silylazide könnten entsprechende Messungen wesentlich beitragen.

#### 4. Reaktionen der Silylazide unter Abspaltung von Stickstoff

##### 4.1. Thermolyse der Silylazide

Unter den Eigenschaften der Trialkylsilylazide ist deren große thermische Stabilität verglichen mit rein organischen Aziden bemerkenswert. Unterhalb 300°C tritt keine merkliche Zersetzung ein. Erst bei 400°C beobachtet man eine zügige Stickstoffentwicklung.

Um Aussagen über die Stabilität der Silylazide machen zu können, wurden diese eine festgelegte Zeit lang im Bombenrohr mit oder ohne Lösungsmittel auf 300, 350 bzw. 400°C erhitzt; die quantitative Bestimmung der hierbei entwickelten Stickstoffmenge lieferte aber leider recht unterschiedliche Werte, wohl bedingt durch zu geringe Temperaturkonstanz (Röhrenofen,  $T = \pm 5^\circ\text{C}$ ). Trotzdem ist den in Tabelle XIII aufgeführten Werten Bedeutung beizumessen, da sie Mittelwerte einer großen Anzahl gleichartiger Thermolysen darstellen. Die Reaktionsprodukte sind uneinheitlich, zum großen Teil harzartig und schwarz.

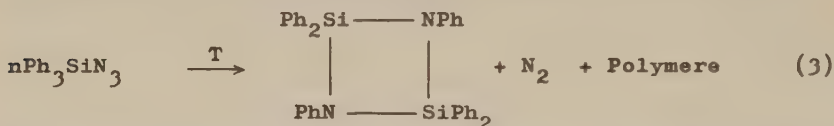
Tabelle XIII

Thermolyse von Triphenyl- und Trimethyl-silylazid

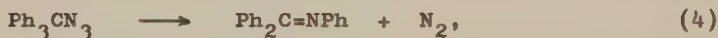
| Verbindung                       | Lsm.                          | -temp. /°C/ | Thermolyse-zeit [Std.n.] | % entwickelter N <sub>2</sub> |
|----------------------------------|-------------------------------|-------------|--------------------------|-------------------------------|
| Me <sub>3</sub> SiN <sub>3</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | 300         | 6                        | 5                             |
| Ph <sub>3</sub> SiN <sub>3</sub> | "                             | 300         | 12                       | 0                             |
| "                                | "                             | 350         | 6                        | 25                            |
| "                                | -                             | 410         | 1                        | 110                           |

B e m e r k u n g : Die Versuche wurden in evakuierten Bombenrohren durchgeführt. Nach der Thermolyse wurde der gebildete Stickstoff mittels einer Töppler-Apparatur bestimmt.

W.T. REICHLE <sup>13)</sup> befaßte sich ebenfalls mit der thermischen Spaltung von Triphenylsilylazid. Er konnte beobachten, daß sich die Verbindung oberhalb 350°C langsam unter Gasentwicklung zu zersetzen begann und die Reaktion bei 400°C lebhaft ablief (dabei war die Gasentwicklung nach einer halben Stunde beendet). Er stellte folgenden Reaktionsablauf sicher:



Dieser Reaktionsablauf entspricht demjenigen, der für die thermische Zersetzung von Triphenylmethylazid <sup>46)</sup> gefunden wurde:



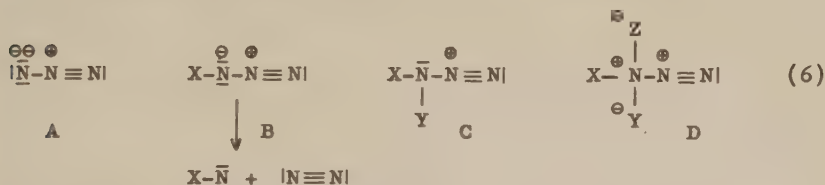
allerdings mit dem Unterschied, daß die Thermolyse (4) bereits bei 180°C erfolgt und daß das Reaktionsprodukt monomere Struktur aufweist, während man bei der analogen Siliciumverbindung das Dimere neben höher molekularen Verbindungen erhält.

Worin mag der Grund für die ungewöhnliche Stabilität der Silylazide zu suchen sein? Die thermische Beständigkeit wird u.a. von der Lage des Mesomeriegleichgewichtes (5) diktiert



Mit zunehmender Beteiligung der Grenzformel b an der Mesomerie wird der Stickstoff zunehmend leichter, also bei tieferen Temperaturen entbunden. Die Stabilisierung von Grenzformel b kann erfolgen: 1) durch Ligandenanlagerung an das zweifach negativ geladene Stickstoffatom, 2) durch Azidliganden, die induktiv bzw. mesomer der Azidgruppe Elektronensubstanz entziehen.

Dementsprechend nimmt die thermische Stabilität in der Reihenfolge A, B, C, D (Schema 6) und innerhalb eines Azidtyps mit zunehmender Elektronegativität des Liganden ab:



Beispiele für die Fälle A (1-3), B (4-9) und C (10,11) mit Angabe der Zersetzungstemperatur (D ist noch unbekannt):

- |            |       |                |                        |                         |                      |
|------------|-------|----------------|------------------------|-------------------------|----------------------|
| 1) $RbN_3$ | 395°C | 4) $Ph_3SiN_3$ | >300°C                 | 10) $(Cl_4SbN_3)_2$     | 130°C <sup>49)</sup> |
| 2) $KN_3$  | 355°C | 5) $Ph_2PON_3$ | >140°C <sup>13)</sup>  | 11) $RCON_3 \cdot BF_3$ | 0°C <sup>50)</sup>   |
| 3) $NaN_3$ | 275°C | 6) $PhSO_2N_3$ | 135°C <sup>13)</sup>   |                         |                      |
|            |       | 7) $EtOCON_3$  | um 80°C <sup>47)</sup> |                         |                      |
|            |       | 8) $MeN_3$     | 250°C <sup>48)</sup>   |                         |                      |
|            |       | 9) $Ph_3CN_3$  | 190°C <sup>48)</sup>   |                         |                      |

Den Typ A verkörpern die thermisch stabilen Alkalimetallazide (Beispiele 1-3). Gegen einen ionischen Aufbau der Silylazide sprechen aber sowohl deren normale Schmelz- und Siedepunkte als auch die IR-spektroskopischen Daten (vgl. Kap. 2 und 3).

Die Zersetzung des Azidtyps B führt zu Stickstoff und einem Azen, dessen großer Energieinhalt für eine relativ große thermische Beständigkeit dieses Typs verantwortlich ist. Die Azidgruppe positivierende Liganden setzen die Beständigkeit von B herab (Beispiele 4-7). Die Beteiligung benachbarter Gruppen am Reaktionsgeschehen erleichtert ebenfalls die Stickstoffabspaltung. Die im Vergleich zu entsprechenden Kohlenstoffverbindungen vergrößerten Bindungsabstände in Siliciumverbindungen haben zur Folge, daß eine Nachbargruppenhilfe während der Stickstoffentbindung bei Silylaziden er-

schwert oder unmöglich wird. Eine Hilfestellung der Phenylgruppe, die bei Triphenylmethylazid zum Unterschied vom Methylazid zur Stickstoffabspaltung bereits bei 190°C führt (Beispiele 8,9 <sup>51)</sup>), ist im Falle von Triphenylsilylazid nicht gegeben. Ganz entsprechend zersetzt sich auch Triphenylmethyldichloramin bereits bei 128°C stürmisch gemäß:  
$$\text{Ph}_3\text{C}=\text{NCl}_2 \longrightarrow \text{Ph}_2\text{C}=\text{NPh} + \text{Cl}_2$$
 <sup>52)</sup>, wogegen  $\text{Ph}_3\text{SiNCl}_2$  bei 152°C noch ohne Zersetzung schmilzt. <sup>53)</sup>

Den Grund für die thermische Beständigkeit der Silylazide kann man demnach zusammenfassend darin sehen, daß 1) die Trialkylsilylgruppen relativ elektropositiv sind und 2) keine oder nur verminderte Nachbargruppenhilfe möglich ist. d<sub>π</sub>p<sub>π</sub>-Bindungsbeziehungen zwischen Silicium und der Azidgruppe können, entgegen den Anschauungen von R. WEST <sup>3)</sup>, nicht zur Erklärung der Stabilität herangezogen werden, da man aus der organischen und Bor-Azidchemie weiß, daß mesomere, die Azidgruppe positivierende Effekte gerade umgekehrt die Stickstoffabspaltung erleichtern <sup>54)</sup>. Das Auftreten einer Azenzwischenstufe wurde bei der Zersetzung von Tosylazid eindeutig nachgewiesen <sup>55)</sup>; bei den Silylaziden ist es uns wegen der hohen Zersetzungstemperatur noch nicht gelungen, das Azen durch ein chemisches Reagens abzufangen. Mit der Vorstellung einer Azenzwischenstufe steht allerdings der erwähnte uneinheitliche Zerfall der Organosilylazide in guter Übereinstimmung. Auch sollte bei einer Nachbargruppenhilfe Triphenylsilylazid wesentlich instabiler als Trimethylsilylazid sein, was nicht der Fall ist.

#### 4.2. Photolyse der Silylazide

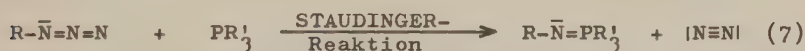
Mit der Photolyse von Triphenyl- und Trimethylsilylazid beschäftigten sich R. WEST et al. <sup>3)</sup>, W.T. REICHLE <sup>13)</sup> sowie CONNOLLY und URRY <sup>11)</sup>. Bereits bei 30°C beobachtet man eine

unter Gasentwicklung verlaufende Reaktion. In allen Fällen konnten, in Übereinstimmung mit eigenen Versuchen, nur einheitlich aus vielen Verbindungen zusammengesetzte Reaktionsgemische erhalten werden. URRY beschreibt beispielsweise als Folge der Bestrahlung von  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  die Bildung von  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{HN}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{N}_3$  neben einem nichtflüchtigen Polymeren. Bei der photolytischen Zersetzung der Silylazide  $\text{H}_3\text{SiN}_3$  und  $\text{D}_3\text{SiN}_3$  in einer Argon-Matrix bei etwa  $4^\circ\text{K}$  wurde kürzlich die Bildung von  $\text{HNSi}$  und  $\text{DNSi}$  spektroskopisch nachgewiesen <sup>56)</sup>.

#### 4.3. Reaktion der Silylazide mit Triorganylphosphinen

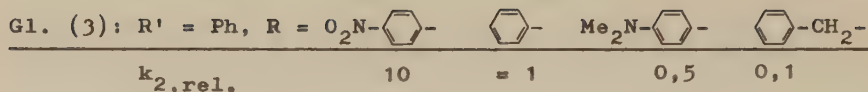
##### 4.3.1. Allgemeines zur STAUDINGER-Reaktion

Organische Azide reagieren - z.T. schon bei Zimmertemperatur - mit Triorganylphosphinen unter Stickstoffentwicklung gemäß:

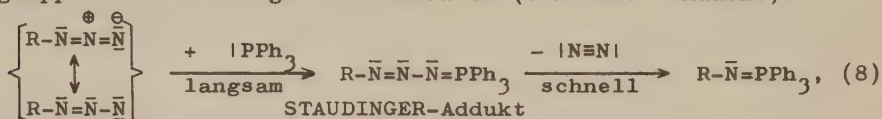


Diese von STAUDINGER im Jahre 1921 entdeckte und nach ihm benannte Reaktion <sup>57)</sup> wurde in den vergangenen Jahren wiederholt intensiv untersucht und zwar sowohl in mechanistischer als auch in präparativer Sicht.

Eine Arbeit von HORNER und GROSS <sup>58)</sup> befaßt sich mit der Reaktionskinetik der STAUDINGER-Reaktion. Wie die Autoren feststellten, entsteht bei den von ihnen untersuchten Reaktionen organischer Azide mit Triphenylphosphin Stickstoff nach der 2. Reaktionsordnung (kinetische Messungen bei  $25^\circ\text{C}$  in Xylol). Den Phenylring positivierende Gruppen p-substituierter Phenylazide beschleunigen die Stickstoffentwicklung:

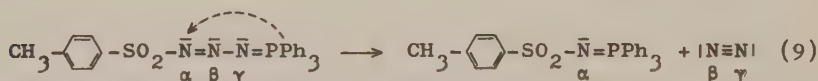


Dies spricht für eine geschwindigkeitsbestimmende Addition des Triphenylphosphins an den "sauren"  $\delta$ -Stickstoff der Azidgruppe unter Bildung eines Adduktes (STAUDINGER-Addukt):



welches augenblicklich nach seiner Entstehung unter Stickstoffentwicklung zerfällt.

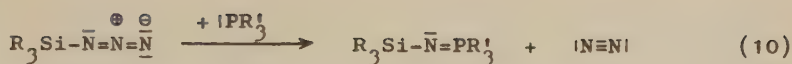
Im Falle der Reaktion von Tosylazid mit Triphenylphosphin kann das STAUDINGER-Addukt in Substanz gefaßt werden. BOCK und SCHNÖLLER <sup>59)</sup> untersuchten die Zersetzung eines Tosylazid-Triphenylphosphin-Adduktes, dessen  $\beta$ - bzw.  $\gamma$ -Stickstoff (vgl.(5)) isotopenmarkiert war. In beiden Fällen wurde nach der Thermolyse in Benzol bei 60°C im entwickelten Stickstoff das Isotop  $^{15}\text{N}$  massenspektroskopisch fast vollständig wiedergefunden, was dafür spricht, daß die Triphenylphosphingruppe während der Zersetzung des STAUDINGER-Adduktes (eventuell in einer WITTIG-analogen Reaktion) zum  $\alpha$ -Stickstoff abwandert:



Die Thermolyse des Adduktes ohne Lösungsmittel bei 95 - 100°C lieferte allerdings Stickstoff mit statistischer Verteilung des  $^{15}\text{N}$ .

#### 4.3.2. Zur Umsetzung von $\text{R}_3\text{SiN}_3$ mit $\text{R}'_3\text{P}$

Die STAUDINGER-Reaktion läßt sich auf Silylazide übertragen:



Die gemäß (10) zu N-Silyl-phosphazenen führende Reaktion erfolgt allerdings erst bei Temperaturen um 100°C; Alkylazide dagegen zersetzen sich mit  $Ph_3P$  bereits bei Zimmertemperatur stürmisch.

Nach (10) stellten wir (vgl. Versuche 19-24) eine Reihe von Silylphosphazenen dar, die in Tabelle XIV zusammen mit jenen Silylphosphazenen, die während unserer Untersuchungen von anderen Arbeitskreisen dargestellt wurden, aufgeführt sind. In allen Fällen handelt es sich um farblose Flüssigkeiten bzw. Feststoffe von großer thermischer Beständigkeit.

Besonders eingehend studierten wir die Umsetzung von Triphenylsilylazid mit Triphenylphosphin. Es zeigte sich, daß die während der Reaktion entwickelte Stickstoffmenge von der Reaktionszeit, vom Reaktionslösungsmittel und der Reaktionstemperatur abhängt:

| Lsm.       | Temp. °C | % N <sub>2</sub> nach [Std./Tg./Reaktionsdauer |     |    |      |        |    |            |
|------------|----------|------------------------------------------------|-----|----|------|--------|----|------------|
|            |          | 5                                              | 7,5 | 10 | 30   | [Std.] | 90 | 540 [Tage] |
| Äther      | 25       | -                                              | -   | -  | -    |        | 25 | 73         |
| Petr.äther | 25       | -                                              | -   | -  | -    |        | 38 | -          |
| Äther      | 100      | 47                                             | 53  | 41 | 61   |        | -  | -          |
|            |          |                                                |     |    | 82*) |        |    |            |
| Benzol     | 100      | 94                                             | -   | -  | 99   |        | -  | -          |
| Mesitylen  | 100      | 68                                             | -   | -  | 98   |        | -  | -          |
| THF        | 100      | 61                                             | -   | -  | -    |        | -  | -          |

\*) Molverhältnis Azid : Phosphin = 1 : 5

Tabelle XIV

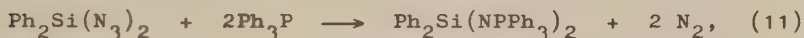
Siedepunkte und Schmelzpunkte von N-Silyl-phosphazenen

|                                                                             | Eigenschaften<br>Kp[°C]/Torr Schmp.[°C] |         | Lit.    |
|-----------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|---------|---------|
| MONOPHOSPHAZENE <sup>a)</sup>                                               |                                         |         |         |
| Me <sub>3</sub> Si-N=PMe <sub>3</sub>                                       | 169/760                                 | 3-4     | 26)     |
| -N=PEt <sub>3</sub>                                                         | 89,5/11                                 |         | 26) 61) |
| -N=PPr <sub>3</sub>                                                         | 119/11                                  |         | 61)     |
| -N=PBu <sub>3</sub>                                                         | 149/11                                  |         | 61)     |
| -N=P(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>3</sub>                          |                                         | 130-132 | *)      |
| -N=PPh <sub>3</sub>                                                         |                                         | 76-77   | 61)     |
|                                                                             |                                         | 76-78   | *)      |
| Ph <sub>3</sub> Si-N=P(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>3</sub>        |                                         | 163-165 | *)      |
| -N=PPh <sub>3</sub>                                                         |                                         | 218     | *)      |
|                                                                             |                                         | 216     | 13)     |
| Mes <sub>2</sub> (N <sub>3</sub> )Si-N=PPh <sub>3</sub>                     |                                         | 189     | *)      |
| Ph <sub>3</sub> SiN=PPh <sub>2</sub> -NH-SiPh <sub>3</sub>                  |                                         | 161-162 | 30)     |
| DIPHOSPHAZENE                                                               |                                         |         |         |
| Ph <sub>2</sub> Si(N=PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                        |                                         | 188-190 | *)      |
|                                                                             |                                         | 194-195 | 13)     |
| Ph <sub>3</sub> SiN=PPh <sub>2</sub> -PPh <sub>2</sub> =N-SiPh <sub>3</sub> |                                         | 236-238 | 30)     |
| TRIPHOSPHAZEN                                                               |                                         |         |         |
| PhSi(N=PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                                      |                                         | 225-226 | 13)     |

<sup>a)</sup> Mehrere Silylphosphazene sind in der Patentschrift von WASHBURN und BALDWIN <sup>60)</sup> aufgeführt, jedoch nicht näher charakterisiert. Eine Nachfrage bei den Autoren nach genaueren physik.-chemischen Daten der beschriebenen Verbindungen blieb bisher leider unbeantwortet.

\*) eigene Versuche

Überraschenderweise entsteht bei 100°C in Äther als Lösungsmittel auch nach längeren Reaktionszeiten nicht die theoretisch zu fordernde Stickstoffmenge. Offenbar bildet sich zunächst in rascher Reaktion die Hälfte des Stickstoffs; die zweite Hälfte wird dann nur zögernd freigesetzt. Entsprechendes beobachtet man bei der Umsetzung von Diphenylsilyldiazid mit Triphenylphosphin gemäß

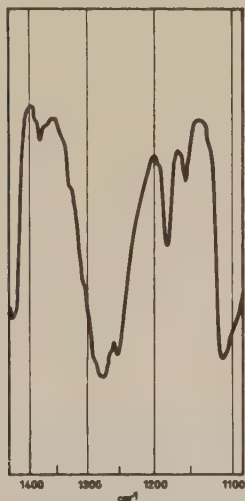


die hartnäckig nur zu 50 % der zu erwartenden Stickstoffmenge führte (Versuch 24). Die Experimentalbefunde lassen sich bislang noch nicht erklären.

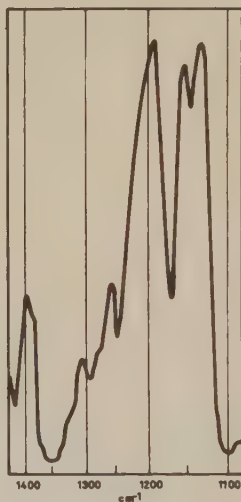
Auch die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte führte zu einigen Überraschungen: Schon während der Bombenrohrumsetzung in Äther bei 100°C bilden sich prächtige Kristalle eines Silylphosphazens (Verbindung A), die sich beim Abkühlen des Bombenrohres noch vermehren. Die Ausbeute beträgt durchschnittlich 80 %. Engt man die von Verbindung A abgetrennte Ätherlösung ein, so erhält man ein weiteres Silylphosphazen (Verbindung B), dessen Werte für Schmelzpunkt, Analyse und Molekulargewicht mit den entsprechenden Werten der Verbindung A übereinstimmen:

|           | Ber. für<br>$\text{Ph}_3\text{PNSiPh}_3$ | Gef. für<br>Verb. A | Gef. für<br>Verb. B |
|-----------|------------------------------------------|---------------------|---------------------|
| Schmp. °C |                                          | 210 - 215           | 208 - 213           |
| % C       | 80,7                                     | 80,6                | 80,1                |
| % H       | 5,60                                     | 5,70                | 5,8                 |
| % N       | 2,61                                     | 2,60                | 2,3                 |
| % P       | 5,78                                     | 5,65                | 5,3                 |
| % Si      | 5,23                                     | 5,21                | 5,3                 |
| Mol.-Gew. | 535,7                                    | 555                 | 520                 |

dessen Infrarotspektren sich aber in der Lage einer Absorptionsbande (A:  $1270\text{ cm}^{-1}$ ; B:  $1370\text{ cm}^{-1}$ ) unterscheiden:



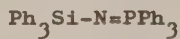
FORM A



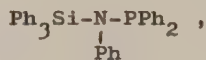
FORM B

Im Falle der Umsetzung von  $\text{Ph}_3\text{SiN}_3$  und  $\text{Ph}_3\text{P}$  in Äther bei  $25^\circ\text{C}$  fallen während der Reaktion nach etwa 4 Wochen ausschließlich Kristalle der Verbindungsform B an.

Wir dachten zunächst, daß es sich bei den Verbindungen A und B um Stellungsisomere handle:



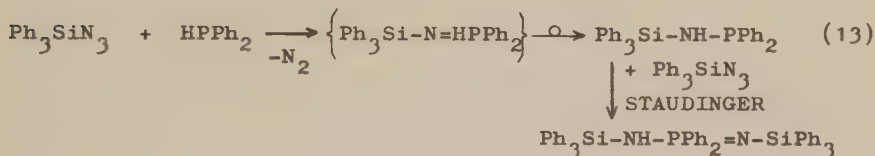
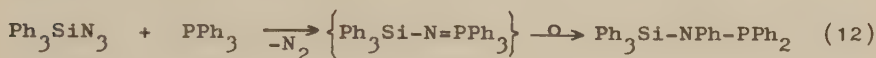
A



B

da die Bande bei  $1270\text{ cm}^{-1}$  im typischen Schwingungsbereich der  $\text{P=N}$ -Valenzschwingung, die Bande bei  $1370\text{ cm}^{-1}$  aber im Bereich der  $\text{N-Ph}$ -Schwingung liegt. B hätte dann etwa durch Phenylwanderung während der STAUDINGER-Reaktion aus A ent-

stehen können (8), eine Umlagerung, die kürzlich bei der Umsetzung von Triphenylsilylazid mit Diphenylphosphin beobachtet wurde <sup>30)</sup>:



Wir ließen diese Hypothese aber aus folgenden Gründen wieder fallen:

1. Bei Stellungsisomerie sollten sich die IR-Spektren weitgehender unterscheiden.
2.  $\text{Ph}_3\text{Si-N(Ph)-PPh}_2$  hätte als Phosphin wie im Falle (13) weiter der STAUDINGER-Reaktion unterliegen sollen.
3. Die Verbindungsformen A und B lassen sich leicht ineinander überführen: A entsteht, wenn man A bzw. B in Tetrahydrofuran umkristallisiert, B entsteht, wenn man A bzw. B in Petroläther umkristallisiert bzw. eine Schmelze von A und B abschreckt.

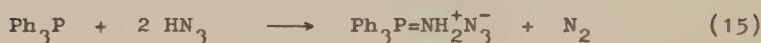
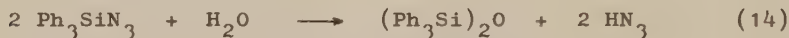
Wir sind überzeugt, daß es sich im Falle der Verbindungen A und B um zwei verschiedene Modifikationen von N-Triphenylsilyltriphenylphosphinimin handelt.

Von ähnlichen Beobachtungen bei der Verbindung  $\square=\text{N-N=PPh}_3$  berichten T. WEIL und M. CAIS <sup>62)</sup>. Die Autoren finden je nach Aufarbeitungsbedingungen zwei verschiedene Schmelzpunkte der Verbindung <sup>63,64)</sup>; sie schließen daraus, daß die Verbindung in zwei Modifikationen auftritt.

Die Konstitution von  $\text{Ph}_3\text{SiNPPh}_3$  konnte durch Abbau der Ver-

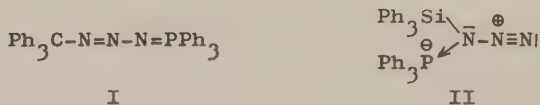
bindung (vgl. 4.3.3.), sowie inzwischen auch durch Synthese <sup>65)</sup> gesichert werden.

Interessanterweise entsteht, wenn man  $\text{Ph}_3\text{P}$  mit  $\text{Ph}_3\text{SiN}_3$  unter Luftzutritt (Reaktionsgefäß war mit  $\text{CaCl}_2$ -Rohr verschlossen) umgesetzt, neben  $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{O}$  in Form schöner Kristalle ein feinkristalliner, farbloser Niederschlag (Versuch 28), der sich als Triphenylphosphinimmoniumazid erwies: offensichtlich genügt das von  $\text{CaCl}_2$  abgegebene  $\text{H}_2\text{O}$ , um  $\text{Ph}_3\text{SiN}_3$  rasch unter  $\text{HN}_3$ -Bildung zu hydrolysieren;  $\text{HN}_3$  reagiert dann in bekannter Weise <sup>57)</sup> zu  $\text{Ph}_3\text{PNH}_2\text{N}_3$  ab:



Triphenylphosphinimmoniumazid bildete sich auch immer - in noch unerklärlicher Weise - wenn das Filtrat des Reaktionsgemisches der Umsetzung von  $\text{Ph}_3\text{SiN}_3$  und  $\text{Ph}_3\text{P}$  in Äther bei  $100^\circ\text{C}$  mit feuchter Luft in Berührung kam.

R. WEST und J.S. THAYER <sup>3)</sup> beschreiben ein Addukt von  $\text{Ph}_3\text{SiN}_3$  und  $\text{Ph}_3\text{P}$ , das sich bilden soll, wenn man  $\text{Ph}_3\text{SiN}_3$  und  $\text{Ph}_3\text{P}$  in Äther (aber in keinem anderen Lösungsmittel) 4 Tage bei  $0^\circ\text{C}$  stehen läßt. Wegen der Zersetzlichkeit ( $\text{N}_2$ -Abgabe ab  $30^\circ\text{C}$ ) schreiben die Autoren dem Addukt zum Unterschied vom thermisch stabilen Addukt  $\text{Ph}_3\text{CN}_3 \cdot \text{PPh}_3$  (I) die Struktur (II) zu:



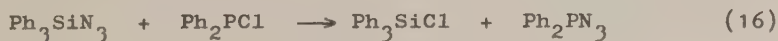
Wir konnten das Addukt (II) nie erhalten und glauben aus folgenden Gründen, daß es sich im Falle des von THAYER postulierten Addukts um ein Gemisch von  $\text{Ph}_3\text{SiNPPH}_3$ ,  $\text{Ph}_3\text{PNH}_2\text{N}_3$  und  $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{O}$  gehandelt haben muß, entstanden durch Spuren von

Wasser, die nicht sorgfältig vom Reaktionsgeschehen ausgeschlossen wurden (vgl. Gleichungen (14), (15)).

1. Für das Addukt gibt THAYER eine asymmetrische Azidvalenzschwingungsbande bei  $2018\text{ cm}^{-1}$  an. Eine Azidgruppe des vorliegenden Typs (N-Diazonium-Struktur!) sollte aber im Bereich  $>2150\text{ cm}^{-1}$  absorbieren (vgl. S. 8); die Absorption liegt dagegen im typischen Schwingungsbereich ionisch gebundener Azide und zeigt zudem noch die gleiche Bandenlage wie die asymmetrische Azidvalenzschwingung im Falle des Triphenylphosphinimmoniumazids (gef.:  $\nu_{\text{asN}_3} = 2012$ ).
2. Der symmetrischen Azidvalenzschwingung des Adduktes (II) schreibt THAYER eine im IR-Spektrum auftretende Bande bei  $1260\text{ cm}^{-1}$  zu; diese Bande entspricht aber lagemäßig der  $\nu_{\text{P=N}}$ -Valenzschwingung des N-Triphenylsilyltriphenylphosphazens.
3. Eine weitere, als P-Ph-Schwingung angesehene Bande bei  $1097\text{ cm}^{-1}$  ist typisch für  $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{O}$  (gef.:  $\nu_{\text{SiOSi}} = 1097\text{ cm}^{-1}$ ).
4. Die von THAYER veröffentlichten C,H-Analysen (eine N-Analyse wird bedauerlicherweise nicht mitgeteilt) lassen sich auch durch ein Gemisch der oben erwähnten Verbindungen wiedergeben.

Unerklärlich bleibt dabei der von THAYER veröffentlichte Experimentalbefund, daß sich die erhaltene Verbindung bei  $30^\circ\text{C}$  unter  $\text{N}_2$ -Entwicklung zersetzt, da  $\text{Ph}_3\text{PNH}_2\text{N}_3$  erst bei etwa  $200^\circ\text{C}$  Stickstoff abspaltet.

Die Umsetzung von  $\text{Ph}_3\text{SiN}_3$  mit  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  folgt dem Reaktionsschema (16). Offensichtlich tritt hier zunächst eine Umazidierung gemäß



ein, mit anschließender STAUDINGER-Reaktion von  $\text{Ph}_2\text{PN}_3$  mit  $\text{Ph}_2\text{PN}_3$ , da als Reaktionsprodukt nur Triphenylchlorsilan und Diphenylphosphazene  $(\text{Ph}_2\text{PN})_n$  ( $n = 3, \infty$ ) gefunden wurde (Versuch 33). Unsere Ergebnisse wurden inzwischen von K.L. PA-CIOREK <sup>37)</sup> bestätigt.

#### 4.3.3. Eigenschaften der Silylphosphazene

##### 4.3.3.1. Die IR-Spektren der Silylphosphazene

Für die Lage der IR-Absorption der  $\text{P}=\text{N}$ -Valenzschwingung werden völlig unterschiedliche Werte angegeben. Unter Berücksichtigung aller aus der Literatur zugänglichen Werte ist mit einem Erwartungsbereich von  $1147 - 1385 \text{ cm}^{-1}$  zu rechnen. Dieser große Schwingungszahlenbereich ist zur Erkennung und Charakterisierung einer Verbindungsklasse mittels IR-Spektroskopie wenig brauchbar, doch konnte E.I. MATROSOV <sup>45)</sup> durch Berechnungen und anhand von Literaturangaben zeigen, daß eine Änderung des Substituenten am P-Atom die Lage der  $\text{P}=\text{N}$ -Valenzschwingung wenig beeinflusst. Ferner kommt uns im Falle der N-Silylphosphazene zugute, daß sich die elektronischen Einflüsse der Si-Substituenten über das Silicium hinweg auf die  $\text{P}=\text{N}$ -Bindung nur wenig auswirken können. Es darf also eine ziemlich konstante Lage für die  $\text{P}=\text{N}$ -Bande im Falle der Silylphosphazene erwartet werden.

In Tabelle XV sind die  $\text{P}=\text{N}$ -Valenzschwingungsbanden von N-Silylphosphazenen angeführt, soweit sie von uns bestimmt oder in der Literatur beschrieben wurden. Aus den angeführten Werten ist ersichtlich, daß der Erwartungswellenzahlbereich auf  $1270 - 1370 \text{ cm}^{-1}$  eingeschränkt werden darf. Eine Zuordnung weiterer Banden erscheint wegen der Vielatomigkeit der Phosphazene vorerst noch nicht möglich.

Tabelle XV

Lage der P=N -Schwingung von N-Silyl-phosphazenen und der chemischen Verschiebungen der  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren

| Phosphazen                                                         | P=N [ $\text{cm}^{-1}$ ] | $\delta_{\text{H-NMR}}$<br>(Hz) | $\delta_{\text{P-NMR}}$<br>(ppm) | Lit.   |
|--------------------------------------------------------------------|--------------------------|---------------------------------|----------------------------------|--------|
| $\text{Me}_3\text{Si-N=PMe}_3$                                     | 1286 sst/br              | +6.4                            |                                  | 26)    |
| $\text{Me}_3\text{Si-N=PEt}_3$                                     | 1310 sst/br              | +6.1                            |                                  | 26)    |
| $\text{Me}_3\text{Si-N=PBu}_3$                                     | 1316 sst/br              | +10.2                           | -8.5                             | *) **) |
| $\text{Me}_3\text{Si-N=P(C}_6\text{H}_{11})_3$                     | 1316 sst/br              | +5.6                            | -18.8                            | *)     |
| $\text{Me}_3\text{Si-N=PPh}_3$                                     | 1302 sst<br>1315 sst     | +5.2                            |                                  | 26)    |
|                                                                    | 1304 sst<br>1315 sst     | +3.6                            | 0.0                              | *)     |
| $\text{Ph}_3\text{Si-N=P(C}_6\text{H}_{11})_3$                     | 1292 sst/br              | -                               | -23.0                            | *)     |
| $\text{Ph}_3\text{Si-N=PPh}_3$ Form A                              | 1270 sst                 | -                               | -3.3                             | *)     |
| Form B                                                             | 1370 sst                 |                                 |                                  |        |
| $\text{Ph}_2\text{Si(N=PPh}_3)_2$                                  | 1328 sst                 | -                               | +2.3                             | *)     |
| $\text{Mes}_2(\text{N}_3)\text{Si-N=PPh}_3$                        | 1271 sst ?               | -                               | -4.9                             | *)     |
| $\text{Ph}_3\text{Si-N=P(Ph}_2)_2\text{-P(Ph}_2)_2\text{=NSiPh}_3$ | 1370                     | -                               |                                  | 30)    |
| $\text{Ph}_3\text{SiN=P(Ph}_2)_2\text{-NH-SiPh}_3$                 | 1290 ?<br>1375 ? (Nujol) | -                               | -43                              | 30)    |

\*) eigene Messungen

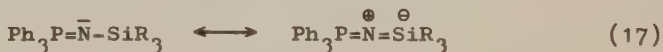
\*\*) für eine Substanzprobe danke ich Herrn U. KRYNITZ, Universität München

#### 4.3.3.2. $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von $\text{Me}_3\text{Si-N=PR}_3$

Der Einfluß der Substituenten R auf die chemische Verschiebung des  $^1\text{H}$ -Signals der am Silicium gebundenen Methylgruppen von Verbindungen  $\text{Me}_3\text{Si-N=PR}_3$  ist nicht groß und läßt sich aus diesem Grunde nicht ohne willkürliche Annahmen deuten (Tabelle XV).

#### 4.3.3.3. $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Silylphosphazene

Ersetzt man in Triphenylsilylimin den Imin-Wasserstoff durch eine Triphenylsilylgruppe (Trimethylsilylgruppe), so beobachtet man eine Verschiebung des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signals um 11,1 ppm (14,4 ppm) zu höheren Feldern (vgl. Tabelle XV). Es scheint also so, als ob der Phosphor beim Übergang von  $\text{Ph}_3\text{P=NH}$  zu  $\text{Ph}_3\text{P=N-SiR}_3$  zusätzliche negative Ladungsanteile erhalten würde, ein Ergebnis, was entgegen der allgemeinen Auffassung steht, daß Silylgruppen benachbarten Stickstoffatomen Elektronen durch  $p_\pi d_\pi$ -Wechselbeziehung entziehen:



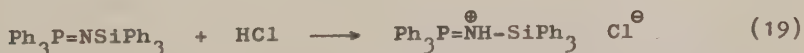
Durch derartige  $d_\pi p_\pi$ -Wechselbeziehungen zwischen N und Si in den Silylphosphazenen würde nämlich gemäß (17) das Stickstoffatom Ammoniumcharakter erlangen und dann positivierend auf das Phosphoratom wirken. Dementsprechend wird z.B. das  $^{31}\text{P}$ -Signal beim Übergang von  $\text{Ph}_3\text{PNH}$  zu  $\text{Ph}_3\text{PNH}_2^+$  ( $\text{Ph}_3\text{PNHBF}_3$ ) um 20,7 ppm (20,1 ppm) zu niedrigeren Feldern verschoben. Offensichtlich sind andere Faktoren für die beobachtete Signalverschiebung verantwortlich.

#### 4.3.3.4. Chemische Eigenschaften

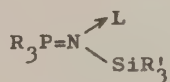
N-Triorganylsilyl-triorganylphosphazene sind relativ hydrolysestabil.  $\text{Ph}_3\text{SiNPPh}_3$  kann beispielsweise bedenkenlos in offenen Gefäßen aufbewahrt werden. Salzsäure wirkt dagegen zersetzend auf die Silylphosphazene ein. Leitet man trockenen Chlorwasserstoff in eine Lösung von  $\text{Ph}_3\text{SiNPPh}_3$  in Toluol, so beobachtet man die Abscheidung von toluolunlöslichen Flüssigkeitströpfchen. Verwendet man  $\text{HCl}$ , das noch Spuren  $\text{H}_2\text{O}$  enthält (Versuch 29), so bildet sich in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel zunächst ein farbloser Niederschlag, der aber alsbald wieder in Lösung geht. Bei fortgesetztem Einleiten von  $\text{HCl}$  fällt schließlich erneut ein farbloser Niederschlag, der sich als Ammoniumchlorid erweist (fast quantitative Ausbeute, bezogen auf eingesetztes Phosphazen). Nach Einengen des THF-Filtrats verbleibt eine Festsubstanz, die nach Umkristallisation aus Petroläther bei  $120 - 123^\circ\text{C}$  schmilzt und das Wasserstoffbrückenaddukt  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}^{\cdots}\text{H}-\text{O}-\text{SiPh}_3$  darstellt (konnte unabhängig aus  $\text{Ph}_3\text{PO}$  und  $\text{Ph}_3\text{SiOH}$  synthetisiert werden). Die Reaktion von  $\text{Ph}_3\text{SiNPPh}_3$  mit  $\text{HCl}$ /wenig  $\text{H}_2\text{O}$  verläuft also folgendermaßen:



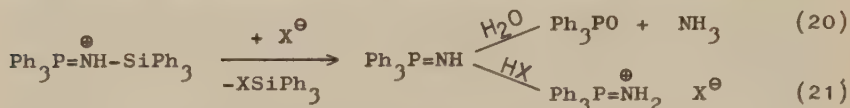
Der zunächst fallende Niederschlag könnte das Hydrochlorid von  $\text{Ph}_3\text{PNSiPh}_3$  darstellen.



Daß der Phosphazen-Stickstoff basische Eigenschaften besitzt, konnte kürzlich SCHMIDBAUR <sup>26)</sup> zeigen: Silylphosphazene addieren LEWIS-Säuren wie  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlEt}_3$  usw. unter Bildung stabiler Adduktverbindungen:



Das gemäß (19) sich bildende Ammoniumsalz zersetzt sich dann wohl unter Verdrängung des Silylrestes vom Stickstoff:

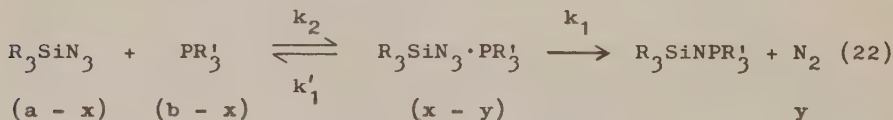


Setzt man Silylphosphazene mit Alkoholen um ( $\text{HX} = \text{HOR}$ , Katalysator:  $\text{H}^+$ )<sup>61)</sup>, so erhält man Phosphinimine  $\text{R}_3\text{P=NH}$  als Reaktionsendprodukte. Die Einwirkung von  $\text{HN}_3$  ( $= \text{HX}$ ) in THF (Versuch 32) führt dagegen bis zum Phosphinimmoniumazid. Endprodukte der Reaktion mit  $\text{HCl/H}_2\text{O}$  ( $\text{HX} = \text{H}_2\text{O}$ ) sind - wie oben erwähnt - Silanol und Phosphinoxid.

#### 4.3.4. Kinetik der Umsetzung von $\text{R}_3\text{SiN}_3$ mit $\text{R}'_3\text{P}$

##### 4.3.4.1. Allgemeines

In Anwesenheit von Triorganophosphinen geben Silylazide Stickstoff bei wesentlich tieferen Temperaturen ab (Zers.-Punkt  $\approx 100^\circ\text{C}$ ) als in deren Abwesenheit (Zers.-Punkt  $\approx 300^\circ\text{C}$ ). Folgender Mechanismus der zu Silylphosphazenen führenden Umsetzung von  $\text{R}_3\text{SiN}_3$  mit  $\text{R}'_3\text{P}$  erscheint besonders einleuchtend: in einem ersten reversiblen Reaktionsschritt addiert sich das Phosphin in irgendeiner Weise an das Azid zu einem Komplex; letzterer zerfällt in einem weiteren, nicht reversiblen Reaktionsschritt zu den Endprodukten:



Die Bildung des Addukts erfolgt dann im Zuge einer Reaktion 2. Ordnung; das Addukt selbst zerfällt demgegenüber nach der 1. Reaktionsordnung entweder in die Ausgangs- oder in die Reaktionsendprodukte. Setzt man für die Konzentrationen der Re-

aktionspartner die in Gleichung (22) wiedergegebenen Symbole  $a$ ,  $b$ ,  $x$ ,  $y$  ( $a$ ,  $b$  = Anfangskonzentrationen;  $x$ ,  $y$  = Laufkonzentrationen), so folgt für die Geschwindigkeit der Bildung des Addukts sowie des Stickstoffs:

$$\frac{d(x-y)}{dt} = k_2(a-x)(b-x) - (k_1+k'_1)(x-y) \quad (23)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_1(x-y) \quad (24)$$

Aus (24) gewinnt man durch Umformung die Gleichung (25) sowie durch Differentiation die Gleichung (26)

$$x = \frac{1}{k_1} \frac{dy}{dt} + y \quad (25)$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} = k_1 \frac{d(x-y)}{dt} \quad (26)$$

Einsetzen von (23) in (26) und Eliminierung der Unbekannten  $x$  mit Hilfe der Gleichung (25) führt dann zu einer Differentialgleichung, welche die Geschwindigkeit der Reaktion (22) wiedergibt:

$$\frac{d^2y}{dt^2} = k_1 k_2 \left[ a - \left( \frac{1}{k_1} \frac{dy}{dt} + y \right) \right] \left[ b - \left( \frac{1}{k_1} \frac{dy}{dt} + y \right) \right] - (k_2 + k'_1) \frac{dy}{dt} \quad (27)$$

Liegen die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$ ,  $k'_1$ ,  $k_2$  für die Teilreaktionen des Umsatzes (22) in vergleichbaren Größenordnungen, so hängt demnach die während der Reaktion abgegebene Stickstoffmenge  $y$  in äußerst komplizierter Weise mit der Reaktionsdauer  $t$  zusammen.

Eine sinnvolle Interpretation der zeitlichen  $N_2$ -Entwicklung - den Reaktionsmechanismus betreffend - kann im Falle der Reaktion (22) nur erfolgen, wenn sich die Geschwindigkeiten der Teilreaktionen zufällig stark unterscheiden. Folgende Grenzfälle führen (27) in eine einfache Beziehung über:

1. Der Zerfall des Addukts in die Endprodukte erfolgt wesentlich rascher als dessen Bildung:  $k_1 \gg k'_1, k_2$ . Division der Gleichung (27) durch  $k_1$  liefert dann für  $k_1 \rightarrow \infty$  das Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung:

$$\frac{dy}{dt} = k_2(a-y)(b-y) \quad (28)$$

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist in diesem Fall die Adduktbildung aus den Ausgangsprodukten. Ersichtlicherweise gilt das Gesetz (28) unabhängig von der Geschwindigkeit des Adduktzerfalls in die Ausgangsprodukte (also auch für  $k_2 \ll k_1, k'_1$ ).

2. Die Bildung des Addukts aus den Ausgangsprodukten erfolgt wesentlich rascher als dessen Zerfall:  $k_2 \gg k_1, k'_1$ . Division der Gleichung (27) durch  $k_2$  liefert dann für  $k_2 \rightarrow \infty$  das Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung:

$$\frac{dy}{dt} = k_1(a-y) \quad (29)$$

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist in diesem Falle der Adduktzerfall unter Stickstoffentwicklung.

#### 4.3.4.2. Experimentalergebnisse

Triorganylsilylazide  $R_3SiN_3$  wurden mit Triorganylphosphinen  $R'_3P$  ( $R' = Ph, C_6H_{11}$ ) in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Reaktionstemperaturen umgesetzt. Die zeitliche Verfolgung der während der Reaktion abgegebenen Stickstoffmenge führte dabei nur im Falle der Einwirkung des stark basischen Tricyclohexylphosphins zu einem eindeutigen Ergebnis: in glatter quantitativer Reaktion entsteht der Stickstoff im Falle der Umsetzung von  $(C_6H_{11})_3P$  mit Trimethyl- und Triphenylsilylazid in Benzol bei  $70^\circ C$  (Molverhältnis 1 : 1) nach der 2. Reaktionsordnung, wie der Abb. 4 zu entnehmen ist.

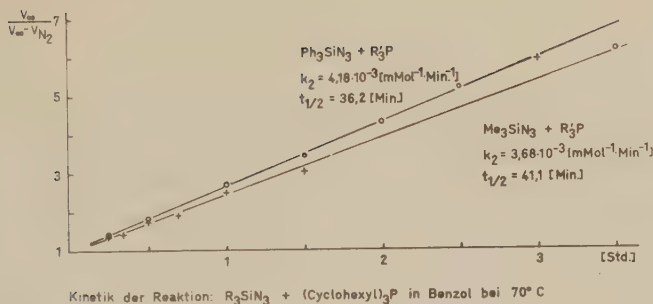
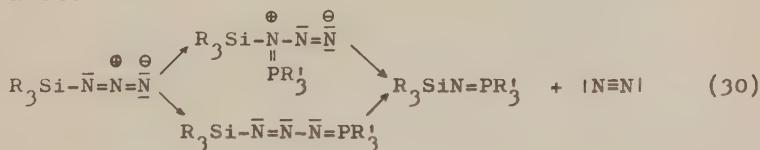


Abb. 4

Eingedenk des oben Gesagten, bedeutet dies also, daß das Addukt  $R_3SiN_3 \cdot P(C_6H_{11})_3$  langsam entsteht und dann rasch unter  $N_2$ -Abgabe zerfällt. Ob dabei das Phosphin das Silylazid am  $\alpha$ - oder am  $\gamma$ -Stickstoff angreift, kann durch das Versuchsergebnis nicht



geklärt werden. Die sehr ähnliche Reaktionsgeschwindigkeit beider in der Abbildung wiedergegebenen Umsetzungen kann aber als Hinweis dafür gewertet werden, daß der Angriff des Phosphin-Phosphors auf das räumlich exponierte  $\gamma$ -Stickstoffatom erfolgt (das  $\alpha$ -Stickstoffatom wird durch die sperrige Triphenylsilylgruppe mehr behindert als durch die kleine Trimethylsilylgruppe).

Die Umsetzung von  $Me_3SiN_3$  mit Tricyclohexylphosphin ist bei  $100^\circ C$  bereits nach etwa 1 Std. fast vollständig. Selbst bei Raumtemperatur läßt sich die Stickstoffentwicklung noch be-

obachten (in 3 Tagen 35 %, in 2,5 Monaten 85 %, in 4 Monaten 100 % des zu erwartenden Stickstoffs).

Setzt man in die STAUDINGER-Reaktion statt des sehr basischen Tricyclohexylphosphins Triphenylphosphin ein, so erhält man nur schlecht reproduzierbare Versuchsergebnisse: bei der Umsetzung von  $\text{Ph}_3\text{P}$  mit  $\text{Ph}_3\text{SiN}_3$  in Mesitylen bei  $79,5^\circ\text{C}^*)$  und  $100^\circ\text{C}$  (Molverhältnis 1 : 1) entsteht der Stickstoff nach der 1. Reaktionsordnung; die Halbwertszeiten ändern sich aber bei den  $100^\circ\text{C}$ -Kinetiken von Ansatz zu Ansatz, wie der Abb. 5 zu entnehmen ist,

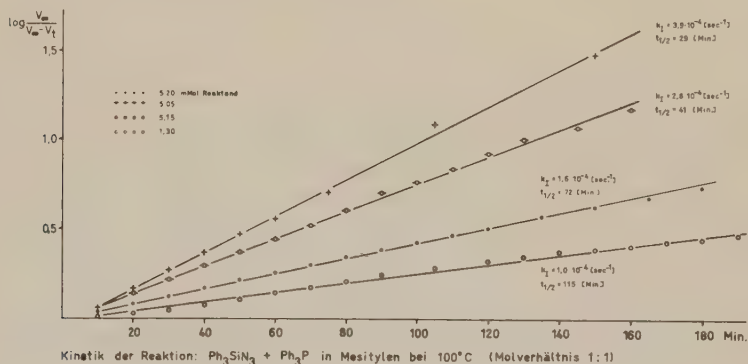


Abb. 5

in der eine besonders langsam, eine besonders schnell und zwei durchschnittlich schnell verlaufende Reaktionen wiedergegeben sind. Zu Beginn der Reaktion beobachtet man beachtliche Reaktionshemmungen im Falle der Reaktion bei  $79,5^\circ\text{C}$  in Mesitylen (Abb. 6).

<sup>\*</sup>) Bei  $79,5^\circ\text{C}$  wurden zwei übereinstimmende Werte für die Geschwindigkeitskonstanten ( $k_I = 4.45 \cdot 10^{-5} [\text{sec}^{-1}]$ ,  $t_{1/2} = 260 [\text{Min}]$ ;  $k_I = 4.48 \cdot 10^{-5} [\text{sec}^{-1}]$ ,  $t_{1/2} = 258 [\text{Min}]$ ) gefunden.

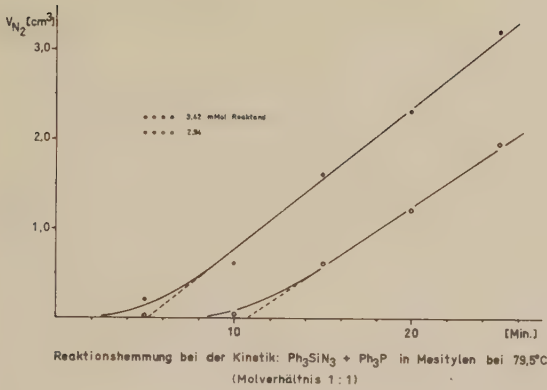


Abb. 6

Bei den Messungen bei 100°C entzieht sich dieser Effekt weitgehend der Beobachtung. Überraschenderweise beschleunigt Styrol die Umsetzung, während Zusätze von Triphenylsilanol oder Triphenylphosphinoxid die Reaktion hemmen (Abb. 7).

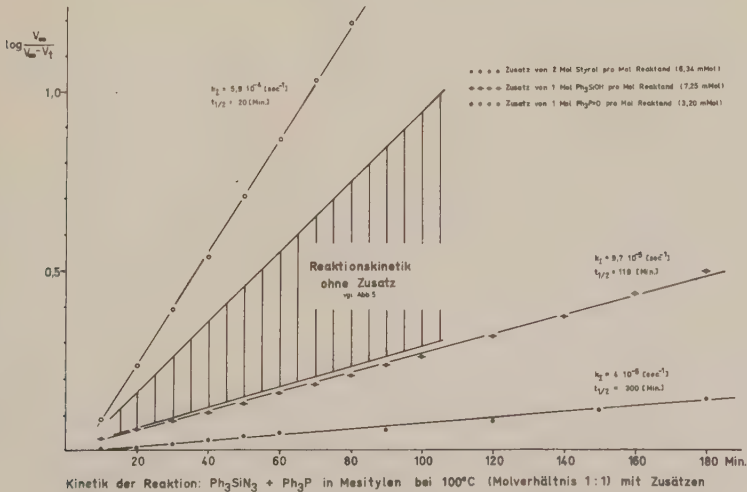


Abb. 7

Setzt man Triphenylsilylazid mit überschüssigem Triphenylphosphin bei 100°C in Mesitylen um, so beobachtet man Reaktionsordnungen  $< 1$  (Abb. 8).

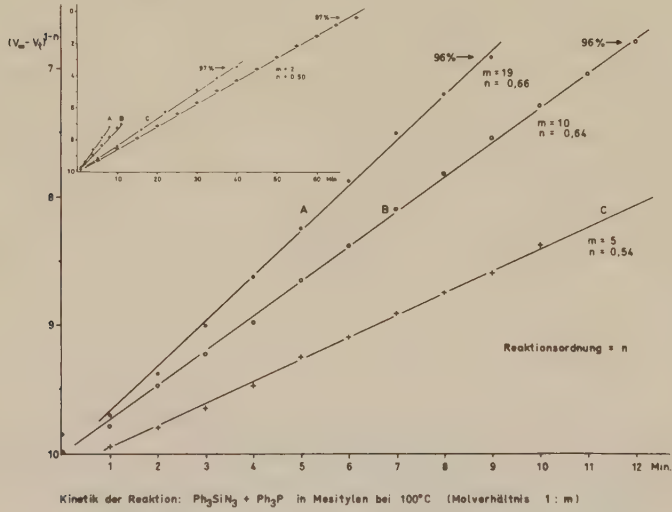


Abb. 8

## 5. Experimentalteil

### 5.1. Arbeitsmethoden

Da die zu handhabenden Verbindungen im allgemeinen hydrolyseempfindlich waren, wurden alle chemischen Arbeiten unter trockenem Stickstoff oder in einer Hochvakuumapparatur ausgeführt (Abb. 9).

Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurden mikroanalytisch durch Verbrennung bestimmt.

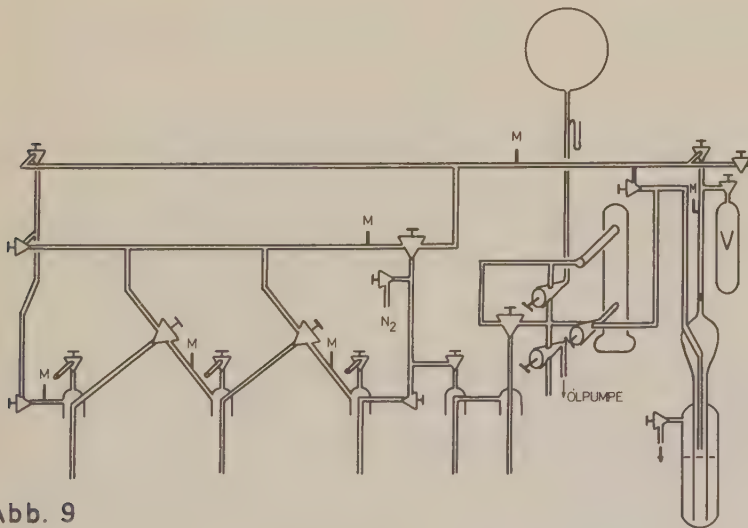


Abb. 9

HOCHVAKUUMAPPARATUR

ARBEITSTEIL I

PUMPENTEIL I ··· TÖPLERPUMPE

Molekulargewichtsermittlung erfolgte in einer BECKMANN-Apparatur kryoskopisch in Benzol oder ebullioskopisch nach der Methode von SWIETOSLAVSKI.

Brechungsindex: Thermostatisiertes Refraktometer nach ZEISS-ABBE der Firma Zeiss, Oberkochen.

$^1\text{H}$ -NMR-Spektren: VARIAN A 60-Spektrometer bei 60 MHz. Chemische Verschiebungen sind in ppm angegeben (TMS = Tetramethylsilan = innerer Standard).

$^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren: VARIAN A 100-Spektrometer bei 40.5 MHz, Feldstärke 24 000 Gauss. Chemische Verschiebungen sind in ppm angegeben (85%ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$  = äußerer Standard).

Gaschromatogramme: PERKIN-ELMER Fraktometer mit elektronischem Kompensograph und Siliconölsäule. Trägergas: Helium.

Infrarotspektren: Orientierungsaufnahmen im Bereich 3 -  $15\mu$  wurden mit dem Infracord 137 der Firma PERKIN-ELMER, zur Auswertung geeignete Aufnahmen im Bereich 3 -  $35\mu$  mit dem PERKIN-ELMER-Spektrometer 21 gemacht. Aufnahmen im Bereich 33 -  $400\text{ cm}^{-1}$  lieferte der Gitterspektrograph BECKMANN 11.

## 5.2. Darstellung der Ausgangsverbindungen

### 5.2.1. Darstellung von Halogensilanen

Trimethylchlorsilan war ein industrielles Produkt der Firma BAYER \*), Triäthylchlorsilan <sup>66)</sup> und Tributylchlorsilan <sup>67)</sup> wurden nach bekannten Literaturvorschriften bereit.

Tris(dimethylamino)-chlorsilan gewannen wir nach H. BREEDERVELD <sup>68)</sup> (dabei ist folgendes zu beachten: die Verbindung darf vom angefallenen  $\text{Me}_2\text{H}_2\text{N}^+\text{Cl}^-$  nicht abkondensiert werden, man muß abfiltrieren; ihre Darstellung ist auch möglich aus

$(\text{Me}_2\text{N})_4\text{Si}$ , für das wir einen einfachen und ergiebigen Syntheseweg durch Umsetzung von  $\text{SiCl}_4$  in Dimethylamin als Lösungsmittel bei etwa  $-20^\circ\text{C}$  fanden, durch Komproportionierung mit  $\text{SiCl}_4$ ). Trimethoxychlorsilan gewannen wir nach J. GOUBEAU <sup>69)</sup> durch direkte Umsetzung von  $\text{SiCl}_4$  mit Methanol oder durch  $\text{HCl}$ -Spaltung des von L. ROSNATI <sup>70)</sup> beschriebenen Hexamethoxydisilazans (dieses Verfahren ist zwar umständlicher, liefert aber ein reineres, wenn auch nicht gaschromatographisch reines Produkt). Phenyltrichlorsilan und Tris(p-dimethylamino-phenyl)-chlorsilan stellten wir nach U. WANNAGAT <sup>72)</sup> dar, Bis(o-tolyl)-dichlorsilan erhielten wir aus o-Tolyl-Lithium und  $\text{SiCl}_4$  <sup>73)</sup>. Diphenyldichlorsilan standen zur Verfügung \*); aus  $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$  präparierten wir Triphenylchlorsilan <sup>71)</sup>.

Die im folgenden aufgeführten Halogensilane wurden erstmals von uns synthetisiert:

#### Dimesityldichlorsilan und Derivate:

Zu einer aus 1.42 Mol Brommesitylen und 21.5 g Lithium in 1.2 Ltr. Äther unter Luftausschluß bereiteten Lithiummesityl-lösung (Ausbeute an Lithiummesityl: 65 - 85 %) gibt man, nachdem der Äther durch Benzol (1.5 Ltr.) ersetzt wurde, innerhalb einer Stunde unter Rühren 500 mmol  $\text{SiCl}_4$  und kocht anschließend 3 Std. unter Rückfluß. Man filtriert unter Wasser-ausschluß ab, wäscht mit Benzol nach und erhält nach Abziehen des Benzols und einmaligem Umkristallisieren des Rückstandes aus Petroläther 140 g (83 % d. Th.) Dimesityldichlorsilan in langen Spießen: Schmp.  $120 - 121^\circ\text{C}$ , Sdp.  $10^{-3}$   $154 - 156^\circ\text{C}$ .  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{Si}$  (337.4):

---

\*) Den Farbenfabriken BAYER, Leverkusen, möchte ich herzlich danken für stets gewährte großzügige Lieferung alkyl- und arylsubstituierter Chlorsilane.

ber.: C 64.08 % H 6.57 % Si 8.32 % Cl 21.02 %

gef.: 64.27 % 6.24 % 7.75 % 21.1 %

Molekulargewicht (kryoskopisch in Benzol): 349.

Zur weiteren Struktursicherung wurde das Dimesityldichlorsilan mit Natriumäthanolat in siedendem Äthanol in das bereits beschriebene Dimesityldiäthoxysilan <sup>73)</sup> übergeführt: farblose Kristalle aus Äthanol, Schmp. 66.5 - 67°C (Lit. 63.5 - 64°C)

$C_{22}H_{32}O_2Si$  (356.6): ber.: C 74.10 % H 9.05 %

gef.: 74.28 % 8.95 %

Das Dimesityldichlorsilan läßt sich in das Dimesityldiaminosilan überführen: Auf 6.12 g (18.2 mMol) Dimesityldichlorsilan wurden im Bombenrohr etwa 5 ml Ammoniak kondensiert. Man erhitzt das verschlossene Rohr dann einige Stunden auf 65°C. Anschließend wird der Ammoniak abkondensiert, der Rückstand mit hochsiedendem Petroläther im Soxhlet-Extraktor 4 Stunden extrahiert, die Petroläther-Lösung eingeengt. Im Kühlschrank fallen aus der Lösung Kristalle von  $Mes_2Si(NH_2)_2$ . Das Rohprodukt schmilzt bei 96 - 108°C. Nach mehrmaligem Umkristallisieren erhält man farblose Kristalle, Schmp. 114 - 116°C. Ausbeute: 73 % d. Th.

$C_{18}H_{26}N_2Si$  (298.5): ber.: C 72.52 % H 8.75 % N 9.35 %

gef.: 71.58 % 8.40 % 9.75 % volum.

9.52 % titrim.

Die Verbindung hydrolysiert sehr leicht; sie riecht schwach nach Ammoniak. Sie stellt neben Bis(t-butyl)-diaminosilan und t-Butyl-phenyl-diamino-silan den dritten Vertreter eines Diaminosilans dar, der nicht unter Kondensation zerfällt.

Erhitzt man die Diaminoverbindung 10 Std. auf 350 - 400°C (Bildungsbedingungen von Hexaphenyldisilazan), so erhält man fluoreszierende gelbliche Produkte, die nicht zur Kristallisation gebracht werden können. Die unter diesen Be-

dingungen abgespaltene Ammoniakmenge beträgt weniger als 10 %, bezogen auf die Abspaltung von 1 Mol  $\text{NH}_3$  pro Mol Diamin.

Durch Umsetzung von Dimesityldichlorsilan mit Hydrazin erhält man das 1,1,4,4-Tetramesityl-1,4-disila-2,3,5,6-tetraazacyclohexan vom Schmp.  $280^\circ\text{C}$  (aus Petroläther).

$\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{Si}_2$  (592.9) ber.: C 72.92 H 8.16 N 9.45  
gef.: 71.97 8.12 9.32

Molekulargewicht (kryoskopisch in Benzol): 602

#### Dimesityldifluorsilan:

In 500 ml einer 406 mMol Lithiummesityl enthaltenden Ätherlösung leitet man langsam 203 mMol Siliciumtetrafluorid ein. Man zieht den Äther vollständig ab und destilliert aus dem Rückstand mit der offenen Flamme im Hochvakuum Dimesityldifluorsilan ab. Rohausbeute: 52.0 g (ca. 86 % d. Th.). Nach Umkristallisieren aus Diäthyläther erhält man farblose Kristallnadeln vom Schmp.  $144 - 146^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{F}_2\text{Si}$  (304.5) : ber. C 71.01 % H 7.28 %  
gef. 69.92 % 7.61 %

Molekulargewicht (kryoskopisch in Benzol): 296

Nach erneuter Umkristallisation aus Pyridin erhöht sich der Schmelzpunkt auf  $145.5 - 146.5^\circ\text{C}$ . Gef.: C 71.30 %, H 7.44 %.

Mit Natriumäthylat in siedendem Äthanol kann das Dimesityldifluorsilan wie im Falle des Dimesityldichlorsilans in das Dimesityldiäthoxysilan übergeführt werden.

#### Dimesityl-methyl-chlorsilan:

Die Darstellung erfolgt analog der Dimesityldichlorsilan-Darstellung (statt Siliciumtetrachlorid setzt man Methyltrichlorsilan ein). Das Rohprodukt wird zweimal aus Äthyläther umkristallisiert (Ausbeute 25 % d. Th.) und schmilzt

dann bei 100 - 102°C.

$C_{19}H_{25}ClSi$  (316.9): ber.: C 72.00 % H 7.95 % Cl 11.19 %  
 gef.: 72.12 % 8.07 % 11.55 %  
 72.17 % 8.10 %

Mit Natriumäthanolat in siedendem Äthanol erhält man das Dimesityl-methyl-äthoxysilan in Form feiner Kriställchen.

Schmp. 43 - 44°C (Umkristallisation in Äthanol):

$C_{21}H_{30}OSi$  (326.5): ber.: C 77.25 % H 9.26 %  
 gef.: 77.31 % 9.23 %

#### Trimesitylfluorsilan:

Man läßt 9.1 g (30 mMol) Dimesityldifluorsilan mit 300 mMol Lithiummesityl in 500 ml siedendem Benzol 12 Std. lang reagieren. Hierauf wird das Benzol durch niedrig siedenden Petroläther ersetzt (in Petroläther ist Lithiummesityl unlöslich). Die Petrolätherlösung schickt man durch eine mit saurem  $Al_2O_3$  (Akt. Stufe I, Firma WOELM) gefüllte Säule und zieht anschließend den Petroläther teilweise ab. Es kristallisiert Trimesitylfluorsilan in schneeweißen Kristallen aus, Schmp. 193 - 193.5°C, Ausbeute: 40 % d. Th.

$C_{27}H_{33}FSi$  (404.6): ber.: C 80.14 % H 8.22 %  
 gef.: 79.37 % 8.47 %

Molekulargewicht (kryoskopisch in Benzol): 388

Anmerkung: Bei der Verbindung  $Mes_3SiF$  spalten die  $^1H$ -NMR-Signale der o-Methylgruppen des Mesitylrestes auf, weil die freie Drehbarkeit der Mesitylgruppen um die C-Si-Bindung laut Kalottenmodell aufgehoben ist. Diese Erscheinung wurde auch beim kürzlich dargestellten Tetramesityläthylen <sup>74)</sup> beobachtet. Daß wir beim Trimesitylbor <sup>\*</sup>, <sup>75)</sup> und beim Trimesitylphosphin <sup>a)</sup> diese Aufspaltung nicht beobachten konnten,

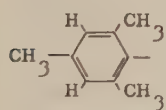
<sup>\*</sup>) Für eine Substanzprobe danke ich Herrn P.I. PAETZOLD, Univ. München.

a)  $Mes_3P$  wurde zum erstenmal von A. MICHAELIS <sup>76)</sup> beschrieben. Wir benutzten eine unreine Probe der schwer zu reinigenden Substanz, die wir aus  $PCl_3$  und  $LiMes$  gewannen.

spricht wohl dafür, daß die Verbindungen planar aufgebaut sind (beim Trimesitylbor kann zwar trotzdem die Rotation der Mesitylgruppen um die B-C-Bindung aufgehoben sein, aber die beiden orthoständigen Methylgruppen sind bei planarem  $BC_3$ -Gerüst wegen Vorliegens einer  $\sigma_h$  nicht unterscheidbar). Der Versuch, das  $Mes_3B$  durch Pyridin in den tetragonalen Bindungszustand überzuführen, verlief - wohl aus sterischen Gründen - erfolglos. Das NMR-Spektrum von  $Mes_3SiF$  in Brombenzol zeigte auch bei  $+130^\circ C$  keine Verbreiterung der aufgespaltenen Signale. Die Rotationshemmung wird also auch bei  $130^\circ C$  nicht aufgehoben.

Tabelle XVI

+ $\delta$ -Werte der  $^1H$ -NMR-Spektren einiger Trimesitylverbindungen

|  | p-CH <sub>3</sub> | o-CH <sub>3</sub> | H      |
|----------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-------------------|--------|
| $Mes_3B$                                                                         | - 2.23            | - 1.93            | - 6.65 |
| $Mes_3B$ +)                                                                      | - 2.11            | - 2.00            | ?      |
| $Mes_3SiF$                                                                       | - 2.23            | - 2.12            | - 6.73 |
|                                                                                  |                   | - 2.15            |        |
| $Mes_3P$                                                                         | - 2.13            | - 2.19            | - 6.51 |

+) Spektrum in Pyridin aufgenommen

Mesityl-phenyl-dichlorsilan:

Aus 199 g (1.0 Mol) Mesitylbromid und 14.0 g (2.0 Mol) Lithium in 600 ml Äther gewonnenes Lithiummesityl wird portionenweise, nachdem vorher nicht umgesetztes Lithium mechanisch entfernt wurde, zu 211 g (1.0 Mol) Phenyltrichlorsilan (frisch destilliert, Kp.  $74 - 76^\circ C/10$  Torr) in 500 ml Äther innerhalb von 60 Min. unter starkem Rühren hinzugefügt. Man rührt noch einige Stunden bei Zimmertemperatur, filtriert anschließend in  $N_2$ -Atmosphäre ab und destilliert

zunächst unter Normaldruck den Äther ab, dann im Vakuum. Man erhält 178 g einer Hauptfraktion bei 187°C/ 3 Torr. Nochmalige Destillation bei 156 - 157°C/10<sup>-3</sup> Torr ergibt 156 g reines Mesityl-phenyl-dichlorsilan. Ausbeute: 55 % d. Th., bezogen auf eingesetztes Brommesitylen. Stark lichtbrechende Flüssigkeit:  $n_D^{23} = 1.5848$

$$d_{20} = 1.18 \text{ g/cm}^3.$$

$C_{15}H_{16}Cl_2Si$  (295.3):

ber.: C 61.10 % H 5.46 % Cl 24.01 % Si 9.51 %

gef.: 60.58 % 5.49 % 23.8 % 9.3 %

Molekulargewicht (kryoskopisch in Benzol): 297

#### Bis(dimethylamino)-chlorsilan:

Zu 13.9 ml (137 mMol)  $HSiCl_3$  in 50 ml abs. Äther wurde bei Raumtemperatur eine ätherische Lösung von 32.0 g (274 mMol)  $Me_3SiNMe_2$  zugetropft. Dabei entstand ein Niederschlag. Nach Abtrennen des Niederschlags wurde das Filtrat destilliert. Die Fraktion bei 120 - 125°C/760 Torr erwies sich als die gewünschte Substanz:

$C_4H_{13}ClN_2Si$  (152.7):

ber.: C 31.46 % H 8.58 % N 18.35 % Cl 23,22 %

gef.: 31.56 % 8.89 % 17.01 % 22.5 %

22.2 %

#### 5.2.2. Darstellung von Phosphinen

Triphenylphosphin war ein Handelsprodukt und wurde durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Petroläther gereinigt. Diphenylchlorphosphin war ebenfalls ein käufliches Produkt. Tricyclohexylphosphin wurde nach der Vorschrift von K. ISSLEIB 77) synthetisiert.

Trimesitylphosphin: Zu 500 ml einer 410 mMol LiMes enthaltenden ätherischen LiMes-Lösung wurden unter Rühren 11.3 ml (130 mMol)  $PCl_3$  in 100 ml Äther zugetropft. Nach 6 Stunden

Reaktionszeit (siedender Äther) wurde der Äther gegen Benzol ersetzt und weitere 24 Std. am Rückfluß gekocht. Danach wurde vom gebildeten  $\text{LiHal}$  ( $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) abfiltriert, das Filtrat am Vakuum von Benzol und nicht umgesetztem Brommethylbenzol befreit. Man erhält eine zähe gelbe Masse. Diese wurde mit Benzol aufgenommen und die benzolische Lösung säulenchromatographisch ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säule) gereinigt. Das Benzol des Eluats wird abgedampft, die verbleibende sirupöse Masse mit Äthanol versetzt. Der dabei ausfallende Niederschlag wird abfiltriert, gut mit Äthanol gewaschen und anschließend in siedendem Petroläther unter tropfenweiser Zugabe von Benzol bis zum Entstehen einer klaren Lösung gelöst. Die Kristallisation war sehr erschwert. Nach 14tägigem Stehen im Kühlschrank erhält man 2.35 g einer gelblich kristallinen Masse, vom Schmp.  $198 - 210^\circ\text{C}$  (Lit. <sup>76</sup>):  $205 - 206$ ), die durch weiteres Umkristallisieren nicht zu reinigen war.

$\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{P}$  (388.5): ber.: C 83.47 % H 8.56 %

gef.: 79.54 % 7.65 %

79.54 % 8.16 %

### 5.3. Versuchsteil

#### Versuche 1 - 13: Darstellung von Silylaziden

Man rührt eine Suspension von Lithiumazid <sup>78)</sup> (um methanol-freies Lithiumazid darzustellen, muß man das Azid mindestens 6 Std. am Hochvakuum auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzen) in wasserfreier Chlorsilan/THF-Lösung ( $\text{LiN}_3/\text{THF}$ -Methode), bzw. eine Suspension von Natriumazid in wasserfreier Chlorsilan/Pyridinlösung ( $\text{NaN}_3/\text{Py}$ -Methode, in beiden Fällen 50 % Azidüberschuß) 24 Std. bei Zimmertemperatur. Anschließend filtriert man die Reaktionslösung von gebildetem Metallchlorid und überschüssigem Metallazid (Metall = Li, Na) ab. Das Lösungsmittel wird bei leichtem Unterdruck abdestilliert und das zurückbleibende Azid durch Destillation oder Umkristallisation

gereinigt. Im Falle der  $\text{NaN}_3/\text{Py}$ -Methode empfiehlt sich bei flüssigen Aziden eine nachträgliche Reinigung (Entfernen von Spuren Pyridin) durch Säulenchromatographie (Säulenfüllung: saures  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Akt. Stufe I, Firma WOELM; Lösungsmittel: Petroläther). Bezogen auf gebildetes Chlorid verlaufen die Azidierungen nach beiden Verfahren quantitativ. Die Ausbeuten an gereinigtem Silylazid liegen um 70 %. Über Schmelzpunkte, Siedepunkte und Brechungsindizes unterrichtet die Tabelle I, über analytische Daten Tabelle XVII.

Besondere Bemerkungen zur Darstellung von:

Trimethylsilylazid:  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  und THF sind nur durch sorgfältige Kolonnendestillation zu trennen.

Triphenylsilylazid: kann nicht durch Umsetzung von  $\text{Ph}_3\text{SiF}$  mit  $\text{NaN}_3$  in Pyridin erhalten werden.

Tris(dimethylamino)-silylazid: Die Säulenreinigung ( $\text{NaN}_3/\text{Py}$ -Methode) kann wegen der basischen Dimethylaminogruppen nicht durchgeführt werden.

Trimethoxysilylazid:  $(\text{MeO})_3\text{SiN}_3$  zersetzt sich beim Aufbewahren zum Teil gemäß:  $2 (\text{MeO})_3\text{SiN}_3 \rightarrow (\text{MeO})_4\text{Si} + (\text{MeO})_2\text{Si}(\text{N}_3)_2$ . Auch während der Darstellung entsteht immer  $(\text{MeO})_4\text{Si}$  und  $(\text{MeO})_2\text{Si}(\text{N}_3)_2$  als Verunreinigungen, die sich nur durch isotherme Destillation von  $(\text{MeO})_3\text{SiN}_3$  abtrennen lassen:  $(\text{MeO})_4\text{Si}$ : bis 5 Torr/ $18^\circ\text{C}$ ,  $(\text{MeO})_3\text{SiN}_3$ : 1 - 4 Torr/ $18^\circ\text{C}$ ,  $(\text{MeO})_2\text{Si}(\text{N}_3)_2$ :  $10^{-3}$  Torr/ $18^\circ\text{C}$ .

Versuch 14: Zur Darstellung von Trimesitylsilylazid

$\text{Mes}_3\text{SiF}$  setzt sich in siedendem Pyridin weder mit Natriumazid (Reaktionsdauer 35 Std.), noch mit Lithiumazid (Reaktionsdauer 62 Std. -  $\text{LiN}_3$  ist in Pyridin gut löslich) um. In beiden Fällen konnte  $\text{Mes}_3\text{SiF}$  fast quantitativ (87 und

Tabelle XVII

Darstellung und Analysenwerte der beschriebenen Silylazide

Es bedeuten: I =  $\text{LiN}_3/\text{THF}$ -Methode, II =  $\text{NaN}_3/\text{Py}$ -Methode\*) Gef.: Molgew. in Cyclohexan: 139 bei  $c = 0.12$  Mol/Ltr.; in Benzol: 114 bei  $c = 0.13$  Mol/Ltr., 116 bei  $c = 0.25$  Mol/Ltr., 120 bei  $c = 0.43$  Mol/Ltr.\*\*) Umsetzung von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}_3)_2$  mit  $\text{Ph}_3\text{P}$  in Äther

| Vers. | Verbindung                                            | Mol.G.  | Darst. | Reinigung (Torr)                  | C                        | H              | N              | Si            |
|-------|-------------------------------------------------------|---------|--------|-----------------------------------|--------------------------|----------------|----------------|---------------|
| 1     | $\text{Me}_3\text{SiN}_3$                             | 115.2*) | I      | Dest. $95^\circ$ (720)            | ber. 31.28<br>gef. 31.52 | 7.87<br>8.05   | 36.47<br>36.07 | 24.39<br>23.8 |
| 2     | $\text{Et}_3\text{SiN}_3$                             | 157.3   | I      | Dest. $104^\circ$ (95)            | ber. 45.82<br>gef. 46.58 | 9.61<br>9.22   | 26.71<br>26.69 | 17.86<br>-    |
| 3     | $\text{Bu}_3\text{SiN}_3$                             | 241.5   | I      | Dest. $88^\circ$ ( $10^{-3}$ )    | ber. 59.69<br>gef. 59.19 | 11.27<br>10.91 | 17.40<br>16.84 | 11.63<br>11.2 |
| 4     | $\text{Ph}_3\text{SiN}_3$                             | 301.4   | I,II   | Krist. Petr. Äther                | ber. 71.73<br>gef. 72.58 | 5.02<br>5.29   | 13.94<br>13.63 | 9.32<br>9.4   |
| 5     | $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N}_3)_2$                  | 271.4   | II     | Dest. $80-95^\circ$ ( $10^{-3}$ ) | ber. 54.12<br>gef. 54.62 | 3.78<br>3.83   | 31.55<br>31.86 | 10.54<br>9.8  |
| 6     | $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}_3)_2$                  | 350.5   | II     | Krist. Äther                      | ber. 61.68<br>gef. 62.29 | 6.33<br>6.64   | 23.98<br>22.43 | 8.01<br>8.4   |
| 7     | $\text{Me}_2\text{MeSiN}_3$                           | 323.5   | II     | Krist. Petr. Äther                | ber. 70.54<br>gef. 71.38 | 7.79<br>8.01   | 12.99<br>13.11 | 8.68<br>8.3   |
| 8     | $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiN}_3$                 | 202.3   | I,II   | Dest. $76^\circ$ (11)             | ber. 35.62<br>gef. 35.95 | 8.97<br>8.91   | 41.53<br>41.26 | 13.88<br>13.7 |
| 9     | $(\text{MeO})_3\text{SiN}_3$                          | 163.2   | I      | vgl. Text                         | ber. 22.07<br>gef. 21.38 | 5.56<br>5.33   | 25.75<br>27.11 | 17.21<br>16.7 |
| 10    | $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPPPh}_3)\text{N}_3$      | 584.8   | **)    | Krist. Äther                      | ber. 73.94<br>gef. 73.83 | 6.38<br>6.60   | 9.58<br>10.08  | 4.80<br>4.84  |
| 11    | $(p\text{-Me}_2\text{N-C}_6\text{H}_4)_3\text{SiN}_3$ | 430.6   | II     | Krist. Benzol                     | ber. 66.94<br>gef. 66.99 | 7.02<br>7.10   | 19.53<br>19.39 | 6.52<br>-     |
| 12    | $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{HSiN}_3^+)$             | 159.3   | II     | Dest. $58^\circ$ ( $10^{-3}$ )    | ber. 30.16<br>gef. 30.34 | 8.23<br>7.16   | 43.97<br>51.75 | 17.64<br>-    |
| 13    | $(o\text{-Tol})_2\text{Si}(\text{N}_3)_2$             | 294.4   | II     | Krist. Petr. Äther                | ber. 57.12<br>gef. 58.53 | 4.79<br>5.05   | 28.55<br>27.89 | 9.54<br>-     |

+) Anmerkung: Es könnte sich auch um das  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{Si}(\text{N}_3)_2$  bzw. ein Gemisch von Mono- und Diazid handeln, weil der gefundene N-Wert (gef.: 51.8, 52.3; ber. für Diazid: 56.0 % N) erstaunlich hoch liegt. Die Bildung des Azids ließe sich etwa nach folgender Gleichung verstehen:  $2 (\text{Me}_2\text{N})_2\text{HSiN}_3 \longrightarrow (\text{Me}_2\text{N})_2\text{Si}(\text{N}_3)_2 + (\text{Me}_2\text{N})_2\text{SiH}_2$ .

84 %) zurückgewonnen werden. Ein Versuch,  $\text{LiN}_3$  in Benzol unter Zusatz von  $\text{AlCl}_3$  (14 Std.,  $115 - 120^\circ\text{C}$ ) mit  $\text{Mes}_3\text{SiF}$  umzusetzen, verlief negativ (keine Azidbande im IR-Spektrum des Reaktionsproduktes).

Schließlich führte auch die 28stündige Umsetzung von  $\text{Mes}_2\text{Si}(\text{N}_3)_2$  mit  $\text{LiMes}$  in Äther bei  $70^\circ\text{C}$  (Bombenrohr) nicht zu  $\text{Mes}_3\text{SiN}_3$ ; statt einer Substitution der Azidgruppe durch die Mesitylgruppe wurde offenbar die Azidgruppe zerstört, da während der Reaktion Stickstoff entwickelt wurde (pro Mol  $\text{Mes}_2\text{Si}(\text{N}_3)_2$  0.79 Mol  $\text{N}_2$ ).

Daß wir bisher nicht vermochten, ein Trimesitylsilylazid darzustellen, mag seine Ursache in der Größe der Azidgruppe haben; denn aus der Azidchemie der Kohlenstoffverbindungen ist bekannt, daß die Azidogruppe ca. 25 % größer ist als die Methylgruppe und etwa 9 % größer als kovalent gebundenes Brom<sup>79)</sup>. Allerdings ist auch die Möglichkeit einer thermodynamisch bedingten Reaktionshemmung nicht von der Hand zu weisen (vgl. Tabelle XVIII).

Tabelle XVIII

Bindungsenergien einiger analoger Si- und C-Verbindungen 80,81)

|         |              |        |              |
|---------|--------------|--------|--------------|
| Si - F  | 135 kcal/Mol | C - F  | 116 kcal/Mol |
| Si - Cl | 91           | C - Cl | 81           |
| Si - N  | 77           | C - N  | 73           |
| Si - Br | 74           | C - Br | 68           |

Versuch 15: Zur Azidierung von  $\text{Mes}_2\text{SiCl}_2$  mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$ -

13.44 g (42.6 mMol)  $\text{Mes}_2\text{SiCl}_2$  wurden zusammen mit 11.4 ml (85.2 mMol)  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  in 50 ml Benzol 14 Std. am Rückfluß gekocht. Nach dem Abdestillieren des Flüchtigen (Benzol,  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$ , sehr wenig  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ) wurde in einer Probe des festen

Rückstandes 1.21 % N gefunden; das entspricht einem Anteil von 10 % an  $\text{Mes}_2\text{Si}(\text{N}_3)\text{Cl}$  (ber.: 12.2 % N).

Das IR-Spektrum zeigte eine sehr schwache Bande im Bereich der  $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ -Schwingung.

Versuche 16 - 17: Zur Azidierung von  $\text{Mes}_2\text{SiF}_2$  mit  $\text{NaN}_3$ -  
sowie  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$ -

- 1) 9.54 g (31.4 mMol) Dimesityldifluorsilan werden in 50 ml abs. Pyridin gelöst und nach Zugabe von 2.01 g (31.0 mMol)  $\text{NaN}_3$  bei Zimmertemperatur gerührt. Nach 24 Std. tritt Bildung eines dicken Niederschlages auf; es wird weitere 24 Std. gerührt, dann das Pyridin abkondensiert (ohne Erwärmen), der Rückstand mit Äther versetzt und die erhaltene Suspension abgefrittet. Beim Nachwaschen mit 3 mal 25 ml Äther löst sich dieser angefallene Niederschlag \*) laufend, bis schließlich ein farbloses Pulver zurückbleibt. Auswaage: 1.96 g. Der qualitative Nachweis auf Azid-Ion ist stark positiv, eine quantitative Bestimmung des Azids nach FEIGL ergibt: 93.2 mg  $\text{NaN}_3$  bei einer Substanzeinwaage von 93.7 mg, d. s. 98 % des eingesetzten Natriumazids.

---

\*) Nachdem die Ausgangsverbindungen in fast quantitativer Menge zurückgewonnen werden konnten, während der Umsetzung jedoch die Bildung eines Niederschlages beobachtet wurde, war daran zu denken, daß sich eventuell eine Additionsverbindung  $\text{Mes}_2\text{SiF}_2 \cdot \text{Py}$  bildet. Eine kleine Menge  $\text{Mes}_2\text{SiF}_2$  (1.43 g) wurde in einem Bombenrohr mit 10 ml Pyridin versetzt, in der Hitze ( $60^\circ\text{C}$ ) gelöst und das abgeschmolzene Bombenrohr stehen gelassen. Bereits nach wenigen Tagen bildeten sich prächtige Kristalle. Das Bombenrohr wurde nach 4 Wochen geöffnet, die ausgefallenen Kristalle abgefrittet, am Hochvakuum getrocknet und zur Analyse gebracht: gef. C 71.30, H 7.44, Schmp.  $145.5 - 146.5^\circ\text{C}$ . Dies entspricht genau den Werten für  $\text{Mes}_2\text{SiF}_2$ .

Das eingeeengte und zur Kristallisation gebrachte Filtrat ergibt farblose Kristalle vom Schmp. 139 - 141°C (Lit. 144 - 146°C für  $\text{Me}_2\text{SiF}_2$ ), das IR-Spektrum weist keine asym.  $\text{N}_3$ -Schwingung auf und ist mit dem einer authentischen Probe von  $\text{Me}_2\text{SiF}_2$  identisch.

- 2) 0.31 ml (2.3 mMol)  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  wurden in siedendem Benzol mit 712 mg (2.34 mMol)  $\text{Me}_2\text{SiF}_2$  14 Stunden umgesetzt. Nach Abziehen des Benzols verbleiben 703 g (98.6 % des eingesetzten)  $\text{Me}_2\text{SiF}_2$ , Schmp. 144 - 147°C.

#### Versuch 18: Zur Darstellung von Trifluorsilylazid

Siliciumtetrafluorid bildet mit THF ein Diätherat  $\text{SiF}_4(\text{THF})_2$ , welches folgende Dampfdrucke in Torr (Temperatur °C) aufweist: 3 (-50), 7 (-34), 35 (-26), 65 (-21), 110 (-16.5), 197 (-12.5), 271 (-10.5), 490 (-2.2). Bei Zimmertemperatur kann man eine  $\text{SiF}_4/\text{THF}$ -Lösung nur in geschlossenem Bombenrohr handhaben. Setzt man Lithiumazid mit einer  $\text{SiF}_4/\text{THF}$ -Lösung bei Zimmertemperatur um ( $\text{LiN}_3 : \text{THF} = 1 : 1$ ), so geht das in reinem THF nur wenig lösliche  $\text{LiN}_3$  vollständig in Lösung. Offensichtlich bildet sich ein THF-löslicher Komplex  $\text{LiSiF}_4\text{N}_3$ , der aber beim Abziehen des THF im Hochvakuum zerfällt, da das Azid IR-spektroskopisch im flüchtigen Teil gefunden wurde.

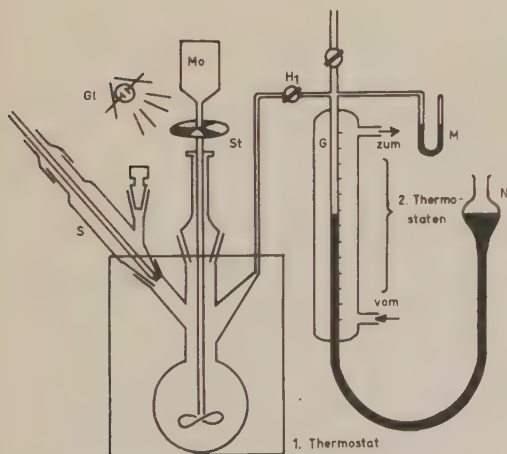
#### Versuche 19 - 24: Darstellung von N-Silyl-phosphazenen

Die Darstellung der N-Silyl-phosphazene erfolgte durch Umsetzen eines Triorganylphosphins mit einem Silylazid in einem Lösungsmittel bei t°C (s. Tabelle XIX). Der während der Reaktion sich bildende Stickstoff wurde zeitlich erfaßt.

##### 1) Die Technik der Kinetiken:

Für die Messung der Stickstoffentwicklung bei der Umsetzung von Triphenylphosphin mit Triphenylsilylazid diente die in

Abb. 10 wiedergegebene Apparatur oder ein Bombenrohr. Im Falle der in der Kinetik-Apparatur durchgeführten Versuche gestattete der verwendete Thermostat die eingestellte Temperatur auf besser als  $1/2$  Grad konstant zu halten. Die Gasbürette besaß ein Gesamtvolumen von 100 ml und hatte eine 0,2 ml Teilung. Das Kühlwasser für die Gasbürette war ebenfalls thermostatisiert und die Temperatur wurde stets so eingestellt, daß sie sich möglichst wenig von der gerade herrschenden Raumtemperatur unterschied. Dadurch war gewährleistet, daß keine schädlichen Temperaturgradienten entlang der nicht thermostatisierten Teile der Anlage auftraten.



- S = Suspensionstrichter
- Gl = Glimmlampe
- St = Stroboskopscheibe
- Mo = leistungsfähiger Rührmotor
- H<sub>1</sub> = Durchgangshahn
- G = thermostatisierte Gasbürette
- M = Kontrollmanometer
- N = Niveaugefäß

Abb. 10

Vor Beginn der Messungen wurde die Meßeinrichtung durch Verfolgen der thermischen Zersetzung von p-Chlor-phenylazid überprüft. Die gefundene RG-Konstante lag innerhalb des Meßfehlers im Vergleich zu der in der Literatur angegebenen.

Die Rührgeschwindigkeit wurde laufend mit Hilfe einer Stroboskopscheibe und einer Glimmlampe überprüft und gegebenenfalls durch Spannungsänderung am Regeltransformator korrigiert. Triphenylphosphin wurde in Mesitylen bzw. einem anderen Lösungsmittel gelöst und im Reaktionsgefäß vorgelegt. Nachdem sich die gewünschte Temperatur eingestellt hatte, wurde zum Zeitpunkt  $t = 0$  die ebenfalls auf diese Temperatur erwärmte Azid-Lösung auf einmal zugesetzt. Kurzes Spülen mit Stickstoff erwies sich als zweckmäßig, weil dadurch an der Wand des Zugabetrichters haftende Lösung noch in das Reaktionsgefäß gelangte. Durch Senken des Niveaugefäßes N wurde für steten Druckausgleich gesorgt. Zur Meßzeit  $t_n$  wurde der Hahn  $H_1$  geschlossen und nach Kontrolle der Niveaugleichheit am Manometer M die entwickelte Gasmenge in der Bürette G abgelesen. Sodann wurde  $H_1$  geöffnet und ein entstehender Druckunterschied - wie beschrieben - ausgeglichen. Die gefundenen Meßpunkte lagen immer auf stetigen Kurven, was ein Zeichen für die Güte der Anlage darstellt.

Bei den in Bombenrohren durchgeführten Versuchen (x-stündiger Umsatz in evakuierten, abgeschmolzenen Bombenrohren bei exakt  $t^{\circ}\text{C}$ ) ist zu beachten, daß Stickstoff eine nicht unerhebliche Löslichkeit in Benzol besitzt; deshalb dürfen die Bombenrohre nur langsam mit flüssigem Stickstoff eingefroren werden, um den gelösten Stickstoff nicht einzufrieren (man kontrolliert anhand der Menge der beim Einfrieren aufsteigenden Gasblasen).

## 2) Aufarbeitung der Reaktionsgemische:

Das Reaktions-Lösungsmittel wurde zunächst abdestilliert, dann der Rückstand im Vakuum getrocknet und mehrmals aus Petroläther oder Äther umkristallisiert. Bezogen auf die entwickelte Stickstoffmenge verlaufen die Umsetzungen zu 80 - 100 %. Die Ausbeuten an gereinigtem Phosphazen liegen zwischen 50 - 80 %. Die Schmelzpunkte sind in Tabelle

Tabelle XIX

Darstellung und Analysendaten der beschriebenen N-Silyl-phosphazene

| Vers. |                                                         | Mol. Gew.<br>ber. gef. | Darst. o.<br>Lsm. Temp. | Reinigung              | C                        | H              | N             | P            | Si           |
|-------|---------------------------------------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|--------------------------|----------------|---------------|--------------|--------------|
| 19    | $\text{Ph}_3\text{Si-N=PPh}_3$                          | 535.7                  | Mes. 100                | Krist. Petr.-<br>äther | ber. 80.72<br>gef. 80.61 | 5.64<br>5.70   | 2.61<br>2.60  | 5.78<br>5.65 | 5.24<br>5.21 |
| 20    | $\text{Me}_3\text{Si-N=PPh}_3$                          | 349.5                  | Bz. 80                  | Krist. Äther           | ber. 72.17<br>gef. 71.86 | 6.92<br>6.94   | 4.01<br>3.97  | 8.86<br>-    | 8.04<br>-    |
| 21    | $(\text{Ph}_3)\text{Si-N=P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ | 553.8                  | Bz. 70                  | Krist. Äther           | ber. 78.07<br>gef. 78.34 | 8.74<br>8.52   | 2.53<br>2.45  | 5.59<br>5.8  | 5.07<br>-    |
| 22    | $\text{Me}_3\text{Si-N=P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$   | 367.6                  | Bz. 70                  | Krist. Dioxan          | ber. 68.61<br>gef. 68.64 | 11.52<br>11.48 | 3.81<br>3.69  | 8.43<br>9.2  | 7.64<br>-    |
| 23    | $\text{Mes}_2(\text{N}_3)\text{Si-N=PPh}_3$             | 584.8                  | Äther 100               | Krist. Äther           | ber. 73.94<br>gef. 73.83 | 6.38<br>6.60   | 9.58<br>10.08 | 5.29<br>-    | 4.80<br>4.84 |
| 24    | $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N=PPh}_3)_2$                | 739.9                  | Bz. 100                 | Krist. Chlo-<br>roform | ber. 77.92<br>gef. 78.49 | 6.13<br>5.51   | 3.79<br>3.80  | 8.37<br>8.4  | 3.79<br>3.8  |

zusammengestellt, die analytischen Daten finden sich in Tabelle XIX.

Versuche 25 - 27: Zur Darstellung von  $\text{Ph}_3\text{SiN}_3 \cdot \text{Ph}_3\text{P}$

- 1) 1.31 g (4.35 mMol)  $\text{Ph}_3\text{SiN}_3$  und 1.14 g (4.35 mMol)  $\text{Ph}_3\text{P}$  wurden in einem evakuierten Kölbchen bei  $74 - 76^\circ\text{C}$  (bei einem zweiten Versuch bei  $90 - 94^\circ\text{C}$ ) zusammengeschmolzen (3 Minuten); dann ließ man das Reaktionsgemisch innerhalb von 15 Min. auf Raumtemperatur abkühlen. In der langsam erstarrenden Schmelze wurden Gasblasen beobachtet. Die entstandene Gasmenge wurde mit einer TÖPLER-Apparatur bestimmt: 0.03 mMol. Die IR-Spektren des Boden- und Wandkörpers zeigten nur die Azidbande von  $\text{Ph}_3\text{SiN}_3$ .
- 2) 0.407 g (1.35 mMol)  $\text{Ph}_3\text{SiN}_3$  und 0.706 g (2.70 mMol)  $\text{Ph}_3\text{P}$  (Molverhältnis 1 : 2) wurden bei ca.  $85^\circ\text{C}$  zusammengeschmolzen. Wie beim vorherigen Versuch konnte auch diesmal keine neue Azidbande im Reaktionsprodukt registriert werden. Nach Einblasen von feuchter Luft trat eine neue Bande bei  $2012\text{ cm}^{-1}$  mit großer Intensität auf. Wie wir durch Vergleich mit einer authentischen Probe von  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NH}_2\text{N}_3$  zeigen konnten, ist das Auftreten der Absorption auf die Anwesenheit dieses ionischen Imoniumazids im Reaktionsgemisch zurückzuführen.
- 3) Eine ätherische Lösung (100 ml Äther) von 1.52 g (5.05 mMol)  $\text{Ph}_3\text{SiN}_3$  und 1.32 g (5.05 mMol)  $\text{Ph}_3\text{P}$  wurden verschlossen 4 Tage bei  $0^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Danach wurde der Äther vollständig abkondensiert und das IR-Spektrum aufgenommen. Es zeigte sich sowohl die asymmetrische Azidbande von  $\text{Ph}_3\text{SiN}_3$  als auch die Azidbande von  $\text{Ph}_3\text{PNH}_2\text{N}_3$ .

Versuch 28: Umsetzung von  $\text{Ph}_3\text{SiN}_3$  mit  $\text{Ph}_3\text{P}$  in Äther unter Luftzutritt

0.961 g (3.19 mMol)  $\text{Ph}_3\text{SiN}_3$  und 0.813 g (3.11 mMol)  $\text{Ph}_3\text{P}$

wurden in Äther gelöst. Die Lösung wurde i Std. lang zum Sieden erhitzt und stand dann in einem Erlenmeyerkolben, der mit einem  $\text{CaCl}_2$ -Rohr verschlossen war. Im Laufe von 4 Wochen bildeten sich sowohl sehr schöne rhombische Kristalle als auch ein feiner, nicht kristalliner Niederschlag. Ausbeute an Kristallen: 0.837 g, Schmp.:  $214 - 218^\circ\text{C}$ . Die Substanz erwies sich durch IR-Spektrum und Mischschmelzpunkt als identisch mit  $\text{Ph}_3\text{SiOSiPh}_3$ . Der nichtkristalline Niederschlag wies einen Zersetzungspunkt von  $190 - 195^\circ\text{C}$  auf. Das IR-Spektrum zeigte eine starke Absorption bei  $2010\text{ cm}^{-1}$ . Dies ließ vermuten, daß die Azidgruppe ionisch gebunden vorlag. Silicium konnte analytisch nicht gefunden werden. Es handelte sich um die schon von STAUDINGER beschriebene Verbindung  $\text{Ph}_3\text{PNH}_2\text{N}_3$ . Die Analyse der nicht sehr reinen Probe ergab folgende Werte:

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{P}$  (320.6) ber.: C 67.44 % H 5.35 % N 17.55 % P 9.66 %  
gef.: 67.1 % 5.8 % 15.5 % Si 0.0 %

Versuch 29: Umsetzung von Chlorwasserstoff mit N-Triphenylsilyl-triphenylphosphazen

283 mg (0.79 mmol)  $\text{Ph}_3\text{SiNPPH}_3$  wurden in THF (weitere Versuche wurden in Toluol und Benzol durchgeführt) gelöst. In diese Lösung wurde mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrockneter Chlorwasserstoff eingeleitet. Hierbei bildete sich zunächst ein Niederschlag, der sich aber wieder auflöste. Bei weiterem Einleiten von HCl entstand dann erneut ein Niederschlag, der sich als  $\text{NH}_4\text{Cl}$  erwies (93 %  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Nach dem Abfiltrieren des Niederschlags wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand destilliert:  $230 - 250^\circ\text{C}/1\text{ Torr}$ . Das erstarrte Destillat schmolz bei  $109 - 114^\circ\text{C}$ . Im IR-Spektrum der Verbindung traten neue Banden bei 3180, 1180,  $890\text{ cm}^{-1}$  auf. Nach Analyse, IR-Spektrum und unabhängiger Synthese aus  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$  und  $\text{HOSiPh}_3$  (Versuch 30) handelt es sich bei der Verbindung um  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O} \dots \text{HOSiPh}_3$  (Schmp.  $120 - 123^\circ\text{C}$ ).

$C_{36}H_{31}O_2PSi$  (554.7):

ber.: C 77.95 % H 5.63 % P 5.58 % Si 5.06 %

gef.: 77.60 % 5.99 % 6.1 % 6.5 %

Die Verbindung enthielt noch etwas  $NH_4Cl$  (gef.: 0.46 N%, 1.9 % Cl).

### Versuch 30: Synthese des Addukts $Ph_3P=O \dots H-O-SiPh_3$

347 mg (1.26 mMol)  $Ph_3SiOH$  wurden mit 350 mg (1.22 mMol)  $Ph_3P=O$  in Petroläther/THF gelöst und eine Stunde am Rückfluß gekocht. Es wurde eingeeengt und der Niederschlag mit wenig Petroläther/THF nachgewaschen. Schmp. 120 - 123°C.

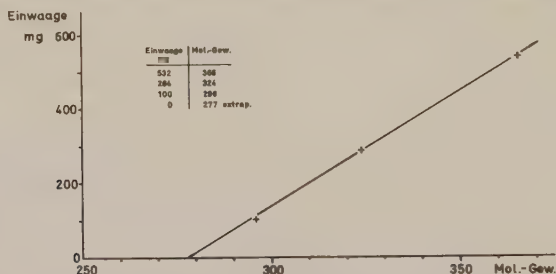
$C_{36}H_{31}O_2Si$  (554.7):

ber.: C 77.95 % H 5.63 % P 5.58 % Si 5.06 %

gef.: 77.85 % 5.66 % 6.1 % 6.5 %

Im IR-Spektrum wurden außer den zahlreichen inneren Phenylschwingungen folgende Banden beobachtet: 3200 ( $\nu O-H$ ), 1440 (P-Ph), 1430 (Si-Ph), 1180 ( $\nu P=O$ ), 1115 (Si-Ph), 880 ( $\delta O-H$ )  $cm^{-1}$ . Die breite, nach kleinen Wellenzahlen verschobene OH-Valenzschwingung deutet auf eine Wasserstoffbrückenbindung.

Das kryoskopisch in Benzol ermittelte Molekulargewicht zeigte eindeutig einen Gang in Abhängigkeit von der Einwaage:



Da das Molekulargewicht von  $Ph_3POHSiPh_3$  555 beträgt, ist das Addukt demnach in Benzol teilweise dissoziiert.

### Versuch 31: Umsetzung von $Ph_3SiNPPH_3$ mit $Me_3SiOH$

$Ph_3Si-N=PPH_3$  wurde einen Tag in  $Me_3SiOH$  als Reaktionsmedium

und -partner unter Rückfluß gekocht. Danach konnte das Ausgangsmaterial mit unverändertem Schmelzpunkt zurückgewonnen werden. Schmp. 218°C.

Versuch 32: Spaltung von  $\text{Ph}_3\text{SiNPPh}_3$  mit  $\text{HN}_3$ -

4.14 g (7.71 mMol)  $\text{Ph}_3\text{SiNPPh}_3$  wurden in 100 ml abs. THF gelöst. Dann wurde 4 Std. lang  $\text{HN}_3$  (aus 15 g  $\text{NaN}_3$  mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konz. dargestellt, über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet), verdünnt mit  $\text{N}_2$ , eingeleitet. Nach Abfiltrieren des gebildeten Niederschlages (wenig) wurde die gelbliche THF-Lösung mit ca. 150 ml Äther versetzt, worauf sofort ein farbloser kristalliner Niederschlag ausfiel. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen des Niederschlages im HV verblieben 1.47 g  $\text{Ph}_3\text{PNH}_2\text{N}_3$  (89.5 % d. Th.).  
 $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{P}$  (320.6): ber.: N 17.55 %  
 gef.: N 17.00 %

Versuch 33: Umsetzung von  $\text{Ph}_3\text{SiN}_3$  mit  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  und  $\text{PhPCl}_2$ -

4.09 g (18.6 mMol)  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  und 5.60 g (18.6 mMol)  $\text{Ph}_3\text{SiN}_3$  werden in Äther 12 Std. bei Zimmertemperatur gerührt. Dabei fällt eine gelbliche Verbindung aus und es entstehen 12.6 mMol  $\text{N}_2$ . Man rührt das Reaktionsgemisch nochmals über Nacht. Die entwickelte Gesamtmenge an Stickstoff beträgt nunmehr 18.1 mMol. Nach Umkristallisation des Niederschlages aus THF erhält man  $(\text{Ph}_2\text{PN})_3$  in Form farbloser, bei 232°C schmelzender (Lit. 37): 226 - 227°C) Kristalle.  
 $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NP}$  (199.2): ber.: C 72.36 % H 5.06 % N 7.03 %  
 gef.: 72.82 % 5.40 % 6.99 %

Die Stickstoffentwicklung der Umsetzung von  $\text{Ph}_3\text{SiN}_3$  +  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  und von  $\text{Ph}_3\text{SiN}_3$  +  $\text{PhPCl}_2$  bei 79.5°C in Mesitylen wurde kinetisch verfolgt:

3.68 mMol Ph<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> + 73.0 mMol Ph<sub>2</sub>PCl

|                       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| t /Min./              | 0    | 3.0  | 4.0  | 4.5  | 5.0  | 5.5  | 6.0  | 6.5  | 7.0  |
| N <sub>2</sub> /mMol/ | 0    | 0.0  | 0.17 | 0.43 | 0.93 | 1.39 | 1.76 | 2.06 | 2.27 |
| 7.5                   | 8.0  | 8.5  | 9.0  | 9.5  | 10   | 11   | 12   | 13   | 14   |
| 2.45                  | 2.56 | 2.66 | 2.71 | 2.78 | 2.82 | 2.86 | 2.90 | 2.91 | 2.92 |
| 15                    | 20   | 40   |      |      |      |      |      |      |      |
| 2.92                  | 2.95 | 2.96 |      |      |      |      |      |      |      |

3.22 mMol Ph<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> + 64.4 mMol Ph<sub>2</sub>PCl

|                       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| t /Min./              | 0    | 5.0  | 6.5  | 7.0  | 7.5  | 8.0  | 8.5  | 9.0  | 9.5  |
| N <sub>2</sub> /mMol/ | 0    | 0.32 | 1.48 | 1.73 | 1.97 | 2.14 | 2.28 | 2.38 | 2.46 |
| 10                    | 11   | 12   | 13   | 14   | 15   | 30   |      |      |      |
| 2.53                  | 2.62 | 2.69 | 2.73 | 2.75 | 2.76 | 2.76 |      |      |      |

2.32 mMol Ph<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> + 46.4 mMol PhPCl<sub>2</sub>

|                       |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| t /Min./              | 5    | 10   | 15   | 20   | 25   | 30   | 40   |      |
| N <sub>2</sub> /mMol/ | 0    | 0.15 | 0.71 | 1.42 | 1.80 | 1.84 | 1.91 | 1.92 |
| 50                    | 390  |      |      |      |      |      |      |      |
| 1.93                  | 1.97 |      |      |      |      |      |      |      |

Die Reaktionsendprodukte wurden im Falle der Reaktion des Ph<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> mit PhPCl<sub>2</sub> nicht näher untersucht (vgl. Lit. <sup>37)</sup>).

## 6. Zusammenfassung

Durch Umsetzung von Silylchloriden mit Lithiumazid in THF bzw. mit Natriumazid in Pyridin konnten Silylazide, eine zu Beginn der Untersuchungen noch unbekannte Verbindungs-  
klasse, in guten Ausbeuten erhalten werden. Die zur Klärung ihrer Struktur durchgeführten IR-spektroskopischen Untersuchungen sprechen für ein SiNNN-Gerüst mit einem weit über  $120^\circ$  gespreizten SiNN-Winkel. Durch PMR-Messungen konnte gezeigt werden, daß die Azidogruppe in ihrer elektronischen Wirkung auf das Siliciumatom nicht mit Chlor, sondern mit einem Aminorest  $-NR_2$  vergleichbar ist. Unter den Reaktionen der Silylazide wurden die unter Stickstoffabspaltung verlaufenden, nämlich die Thermolyse und die Umsetzung mit Phosphinen (STAUDINGER-Reaktion), eingehend untersucht. Als Produkte der STAUDINGER-Reaktion konnten N-Silyl-phosphazene  $R_3P=N-SiR'_3$  erstmals isoliert und charakterisiert werden.

7. Wellenzahlenlisten der hier beschriebenen Silylazide

Bu<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub>

3448 ss, 2959 sst, 2932 sst, 2874 st, 2138 sst, 1466 m,  
1462 sch, 1449 sch, 1406 s, 1379 m, 1337 sch, 1319 st,  
1299 sch, 1271 ss, 1195 m, 1175 s, 1081 m, 1028 s, 999 s,  
963 s, 886 m, 851 ss, 790 m, 757 m, 716 st, 618 s, 580 m,  
544 sst.

(Me<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub>

4273 ss, 3937 ss, 3425 s, 2959 sst, 2874 sst, 2793 sst,  
2625 s, 2451 ss, 2326 ss, 2217 sch, 2137 sst, 2041 sch,  
1908 ss, 1727 ss, 1613 ss, 1534 s, 1464 sst, 1459 sst,  
1451 sst, 1414 st, 1333 sst, 1299 sst, 1176 sst, 1144 sst,  
1106 m, 1073 sst, 995 sst, 809 s, 734 sst, 707 sst, 616 sst,  
584 s, 539 sst, 431 m, 389 s.

(CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub>

2967 m, 2865 m, 2169 sst, 1942 ss, 1460 ss, 1344 m, 1199 st,  
1094 sst, 911 ss, 840 st, 763 m, 664 ss, 570 st, 407 st.

Ph<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub>

3425 ss, 3067 ss, 3012 ss, 2139 sst, 1976 ss, 1897 ss,  
1828 ss, 1779 ss, 1667 ss, 1590 s, 1567 ss, 1486 s, 1431 st,  
1377 s, 1335 s, 1316 st, 1261 s, 1186 s, 1157 s, 1117 sst,  
1104 st, 1095 sch, 1065 ss, 1028 s, 996 s, 993 sch, 980 ss,  
923 ss, 864 ss, 855 ss, 834 ss, 748 m, 739 m, 716 sst,  
697 sst, 668 ss, 619 ss, 571 sst, 509 sst, 466 m, 445 m,  
435 s, 365 ss, 335 s.

Mes<sub>2</sub>MeSiN<sub>3</sub>

3571 ss, 3039 s, 2976 m, 2941 m, 2874 s, 2747 ss, 2137 sst,  
1739 ss, 1718 ss, 1605 st, 1548 s, 1466 sch, 1449 st,

1408 st, 1377 m, 1319 st, 1285 s, 1258 m, 1235 ss, 1178 s,  
1072 st, 1064 st, 1027 m, 1017 sch, 958 s, 887 ss, 878 ss,  
853 m, 845 m, 796 sst, 782 sst, 731 m, 718 ss, 709 m, 685 m,  
626 m, 595 m, 570 m, 551 m, 544 sch, 532 s, 508 ss, 422 sst,  
391 s, 363 ss.

Mes<sub>2</sub>Si(NPh<sub>3</sub>)N<sub>3</sub>

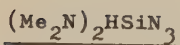
3425 ss, 3058 ss, 3021 ss, 2959 s, 2924 s, 2137 sst, 1605 m,  
1548 s, 1484 s, 1462 sch, 1449 sch, 1439 m, 1408 s, 1385 s,  
1377 s, 1349 s, 1321 m, 1311 m, 1289 st, 1271 sst, 1232 m,  
1179 s, 1156 ss, 1115 m, 1110 m, 1071 s, 1026 s, 997 s,  
957 ss, 919 ss, 859 s, 847 s, 775 m, 758 ss, 749 ss, 740 s,  
725 sch, 721 sch, 715 st, 700 m, 692 st, 687 m, 668 s,  
630 st, 599 m, 571 m, 554 m, 532 sst, 508 ss, 490 m, 463 m,  
446 st, 435 s, 407 m, 383 m, 347 m.

(o-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Si(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

3436 s, 3030 ss, 2994 ss, 2915 ss, 2857 sch, 2725 ss, 2625 ss,  
2358 ss, 2155 sst, 2146 sst, 1984 ss, 1946 ss, 1908 ss,  
1859 ss, 1745 ss, 1634 ss, 1592 m, 1563 s, 1490 sch, 1471 m,  
1445 st, 1433 sch, 1376 m, 1330 sch, 1321 sst, 1284 st,  
1267 m, 1199 m, 1163 m, 1138 st, 1133 st, 1083 st, 1035 s,  
990 ss, 956 ss, 880 ss, 875 ss, 805 st, 759 sst, 749 m,  
716 sst, 705 sch, 691 st, 657 ss, 581 sst, 575 sch, 566 sch,  
541 ss, 502 m, 482 sch, 469 st, 444 m, 425 ss, 415 sch,  
408 ss, 337 m, 309 m.

(p-Me<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub>

3067 sch, 2967 sch, 2933 sst, 2874 sch, 2137 sst, 1890 ss,  
1767 ss, 1600 sst, 1543 m, 1517 sst, 1486 m, 1449 st, 1423 ss,  
1406 ss, 1361 sst, 1333 m, 1280 m, 1228 st, 1206 st, 1115 sst,  
1064 s, 1006 m, 947 st, 827 m, 814 sst, 809 sst, 804 sst,  
771 sst, 760 m, 722 s, 685 st, 637 m, 622 m, 592 s, 548 st,  
525 m, 493 s, 477 ss, 423 m



3448 ss, 2976 sch, 2890 m, 2809 s, 2164 sch, 2146 sst,  
1488 s, 1466 s, 1462 s, 1305 sst, 1174 st, 1075 m, 1020 sst,  
737 st, 718 st, 643 s, 616 m, 581 st, 537 st, 529 st, 502 s,  
423 m, 391 m, 371 m.

## 8. Literaturverzeichnis

- 1) H. WIELAND, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 3020 (1909)
- 2) R. WEST und J.S. THAYER, J. Amer. chem. Soc. 84, 1763 (1962)
- 3) R. WEST und J.S. THAYER, Inorg. Chem. 3, 406, 889 (1964)
- 4) R. WEST und J.S. THAYER, Inorg. Chem. 4, 114 (1965)
- 5) R. WEST und J.M. GAIDIS, J. Amer. chem. Soc. 86, 5699 (1964)
- 6) I. RUIDISCH und M. SCHMIDT, J. organomet. Chem. 1, 493 (1964)
- 7) J.G.A. LUIJTEN, M.J. JANSSEN und G.J.M. VAN DER KERK, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 81, 202 (1962); Chimica 16, 10 (1962)
- 8) E. LIEBER und F.M. KEANE, Chem. and Ind. (London) 1961, 747;  
E. LIEBER, C.N.R. RAO und F.M. KEANE, J. inorg. nuclear Chem. 25, 631 (1963)
- 9) L. BIRKOFER, A. RITTER und P. RICHTER, Angew. Chem. 74, 293, 494 (1962); Chem. Ber. 96, 2750 (1963)
- 10) W. SUNDERMEYER, Angew. Chem. 74, 717, 875 (1962); Chem. Ber. 96, 1293 (1963)
- 11) J.W. CONNOLLY und G. URRY, Inorg. Chem. 1, 718 (1962)
- 12) N. WIBERG, F. RASCHIG und R. SUSTMANN, Angew. Chem. 74, 388, 716 (1962); N. WIBERG und K.H. SCHMID, Angew. Chem. 76, 381 (1964)
- 13) W.T. REICHEL, Inorg. Chem. 3, 402 (1964)
- 14) E. WIBERG und H. MICHAUD, Z. Naturforsch. 9b, 500 (1954)
- 15) E.A.V. EBSWORTH und M.J. MAYS, J. chem. Soc. (London) 1964, 3450

- 16) H. BÜRGER, Mh. Chem. 26, 1710 (1965)
- 17) K. RÜHLMANN, A. REICHE und M. BECKER, Chem. Ber. 98, 1814 (1965)
- 18) O.J. SCHERER, D. BILLER und M. SCHMIDT, J. Inorg. Chem. Letters 2, 103 (1966)
- 19) D.R. JENKINS, R. KEWLEY und T.M. SUGDEN, Trans. Faraday Soc. 58, 1284 (1962); E.A.V. EBSWORTH, R. MOULD, R. TAYLOR, G.R. WILKINSON und L.A. WOODWARD, Trans. Faraday Soc. 58, 1069 (1962)
- 20) J. GOUBEAU, E. HEUBACH, D. PAULIN und I. WIDMAIER, Z. anorg. allg. Chem. 300, 194 (1959)
- 21) J. PUMP, E.G. ROCHOW und U. WANNAGAT, Mh. Chem. 94, 588 (1963)
- 22) J. GOUBEAU und J. REYHING, Z. anorg. allg. Chem. 294, 96 (1958)
- 23) K. KIMURA, K. KATADA und S.H. BAUER, J. Amer. chem. Soc. 88, 416 (1966)
- 24) J.M. SCHEINKER und J.K. SYRKIN, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, physik. Ser. 14, 478 (1950)
- 25) T. KANDA und Y. SAITO, Bull. chem. Soc. Japan 35, 172 (1962)
- 26) H. SCHMIDBAUER und W. WOLFSBERGER, Chem. Ber. 100, 1000 (1967)
- 27) W.A. PONOMARENKO, J.P. JEGOROW, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1960, 1133
- 28) W. FÖRSTER und H. KRIEGSMANN, Z. anorg. Chem. 327, 305 (1964)
- 29) J.S. THAYER, Ph.D. THESIS, University of Wisconsin, 1964, ref. Organometal. Chem. Revs. 1, 157 (1966)
- 30) K.L. PACIOREK und R.H. KRATZER, J. Org. Chem. 31, 2426 (1966)

- 31) H. BÜRGER, Privatmitteilung
- 32) H. BÜRGER, Inorg. Nucl. Chem. Letters 1, 11 (1965)
- 33) N. WIBERG und K.H. SCHMID, Z. anorg. allgem. Chem. 345, 93 (1966)
- 34) E. MANTICA, G. ZERBI, Gazz. chim. ital. 90, 53 (1960)
- 35) J. GOUBEAU, H.D. FROMM, Z. anorg. allg. Chem. 317, 41 (1962)
- 36) J.S. THAYER und D.P. STROMMEN, J. Organomet. Chem. 5, 383 (1966)
- 37) R.H. KRATZER und K.L. PACIOREK, Inorg. Chem. 4, 1767 (1965)
- 38) K. SHIMIZU, H. MURATA, J. Mol. Spectroscopy 4, 201 (1960)
- 39) M.C. TOBIN, J. Amer. chem. Soc. 75, 1788 (1953)
- 40) J. GOUBEAU und H. SOMMER, Z. anorg. allgem. Chem. 289, 1 (1957)
- 41) K. LICHT und H. KRIEGSMANN, Z. anorg. allgem. Chem. 323, 190 (1963)
- 42) Ja.I. RYSKIN und M.G. VORONKOV, Collect. czechoslov. chem. Comm. 24, 3816 (1959)
- 43) T. TANAKA und S. MURAKAMI, Bull. Chem. Soc. Japan 38, 1465 (1965)
- 44) N. WIBERG und M. SUMPER, unveröffentlicht
- 45) E.I. MATROSOV, Ž. strukt. chimii, 7, 708 (1966)
- 46) J.K. SENIOR, J. Amer. chem. Soc. 38, 2718 (1916)
- 47) W. LWOWSKI und T.W. MATTINGLY, J. Amer. chem. Soc. 87, 1947 (1965)
- 48) J.H. BOYER und F.C. CANTER, Chem. Revs. 54, 1 (1954)
- 49) K.H. SCHMID, Dissertation, Univ. München 1966
- 50) E. FAHR und L. NEUMANN, Ang. Chem. 77, 591 (1965)

- 51) W.H. SAUNDERS und J.C. WARE, J. Amer. chem. Soc. 80, 3328 (1958)
- 52) J. STIEGLITZ und I. VOSBURGH, Chem. Ber. 46, 2151 (1913)
- 53) P. BEKIAROGLOU, unveröffentlicht
- 54) P. HABEREDER, Dissertation, Univ. München, 1965
- 55) G.L. BUCHANAN und R.M. LEVINE, J. chem. Soc. 1950, 2248
- 56) J.F. OGILVIE und S. CRADOCK, Chem. Comm. 1966, 364
- 57) H. STAUDINGER und E. HAUSER, Helv. chim. Acta 4, 861 (1921)
- 58) L. HORNER und A. GROSS, Ann. 591, 117 (1955)
- 59) H. BOCK und M. SCHNÖLLER, unveröffentlicht
- 60) R.M. WASHBURN und R.A. BALDWIN, US. Pat. 3 112 331 (1963)
- 61) L. BIRKOFER und S.M. KIM, Chem. Ber. 97, 2100 (1964)
- 62) T. WEIL und M. CAIS, J. org. Chem. 28, 2478 (1963)
- 63) H.J. BESTMANN und L. GÖTHLICH, Ann. 655, 1 (1962)
- 64) F. RAMIREZ und S. LEVY, J. org. Chem. 23, 2036 (1958)
- 65) H. SCHMIDBAUR und G. JONAS, Chem. Ber. 100, 1120 (1967)
- 66) P.A. DI GIORGIO, W.A. STRONG, L.H. SOMMER und F.S. WHITMORE, J. Amer. chem. Soc. 68, 1380 (1946)
- 67) E. LARSSON, Kungl. Fysiogr. Sällsk. Lund Förh. 28, 1 (1958); ref. C.A. 53, 21622i (1959)
- 68) H. BREEDERVELD und H.I. WATERMAN, Research 5, 537 (1952)
- 69) J. GOUBEAU und H. BEHR, Z. anorg. allgem. Chem. 272, 2 (1953)
- 70) L. ROSNATI, Gazz. chim. ital. 78, 516 (1948)
- 71) BASF, Ludwigshafen/Rhein, Privatmitteilung
- 72) U. WANNAGAT und F. BRANDMAIR, Z. anorg. allgem. Chem. 280, 223 (1955)

- 73) H. GILMAN und G.N.R. SMART, J. org. Chem. 15, 720 (1950)
- 74) H.E. ZIMMERMAN und D.H. PASKOVICH, J. Amer. chem. Soc. 86, 2149 (1964)
- 75) H.C. BROWN und V.H. DODSON, J. Amer. chem. Soc. 79, 2302 (1957)
- 76) A. MICHAELIS, Ann. 315, 43 (1901)
- 77) K. ISSLEIB und A. BRACK, Z. anorg. Chem. 277, 258 (1954)
- 78) R. HUISGEN und I. UGI, Chem. Ber. 90, 2925 (1957)
- 79) J.H. BOYER und F.C. CANTER, Chem. Revs. 54, 1 (1954)
- 80) C. EABORN, Organosilicon Compounds, Butterworth, London 1960, S. 90
- 81) T.L. COTTRELL, The Strength of Chemical Bond, Butterworth, London 1958, S. 270 - 289



Am 23. 2. 1935 wurde ich, Boris Neruda, als Sohn des Oberlehrers Vincenc Neruda und seiner Ehefrau Marie, geb. Nečas, zu Mähr. Kromau, ČSR, geboren. Die Volksschule besuchte ich in Brünn. Durch Kriegseinwirkungen bedingt, lebte ich nach 1945 zunächst in Wien, dann in München, wo ich die Oberrealschule an der Frühlingsstraße besuchte und im Jahre 1954 das Reifezeugnis erwarb.

Im WS 1954/55 immatrikulierte ich mich an der Universität München. Nach dem Tode meines Vaters, im Jahre 1956, war ich darauf angewiesen, meinen Lebensunterhalt durch Werkstudententätigkeit zu bestreiten. Im Januar 1958 unterzog ich mich der Diplom-Vorprüfung für Chemie, im November 1961 dem mündlichen Teil der Diplom-Hauptprüfung. Nach einer längeren, durch die Notwendigkeit des Gelderwerbs bedingten Unterbrechung erwarb ich im April 1966 den akademischen Grad eines Diplom-Chemikers, im November des gleichen Jahres wurde ich am Institut für Anorg. Chemie mit der Verwaltung einer wiss. Assistentenstelle betraut.

